



Mise au point et analyse critique de méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques des composés du soufre : approches empirique et ab initio

Mohammed Ellaite

► To cite this version:

Mohammed Ellaite. Mise au point et analyse critique de méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques des composés du soufre : approches empirique et ab initio. Génie des procédés. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français. NNT : 2010ENMP0072 . pastel-00623806

HAL Id: pastel-00623806

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00623806>

Submitted on 15 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n°432 : Sciences et Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité “ Génie des Procédés ”

présentée et soutenue publiquement par

Mohammed ELLAITE

le 09 février 2010

**Mise au point et analyse critique de méthodes de calcul prédictif des
grandeurs thermochimiques des composés du soufre –
Approches empirique et ab initio**

Directeur de thèse : **M. Didier Dalmazzone**

Jury

M. Diogo Queiros Conde, Professeur, LEME, Université Paris Ouest
M. Jean-Noël Jaubert, Professeur, LTMP, ENSIC
M. Laurent Catoire, Professeur, ICARE-CNRS, Université d'Orléans
M. Jean-Paul Bac, Ingénieur, SNPE
M. Didier Dalmazzone, Docteur HDR, UCP, ENSTA ParisTech

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Je tiens tout particulièrement à exprimer mes remerciements à Monsieur Didier DALMAZZONE pour son encadrement et pour m'avoir apporté le soutien nécessaire pour mener à bien ce travail.

Je remercie Monsieur Walter FÜRST, Directeur de l'Unité Chimie et Procédés de l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, qui m'a accueilli comme doctorant au sein de son laboratoire.

Je remercie le Professeur Jean-Noël JAUBERT de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et le Professeur Laurent CATOIRE de l'Université d'Orléans d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie en outre Monsieur le Professeur Diogo QUEIROS-CONDE d'avoir bien voulu présider le Jury, et Monsieur Jean-Paul BAC d'avoir bien voulu examiner ce mémoire.

Enfin, je n'oublie pas de remercier toutes les personnes de l'UCP, doctorants, enseignants chercheurs, personnels et stagiaires. Grâce à vous, ma thèse a été une expérience enrichissante et agréable à la fois.

Résumé

Le but de cette étude est d'offrir une analyse critique des méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques via deux approches, l'une empirique basée sur les contributions de groupes et la seconde basée sur le calcul quantique *ab initio*. Notre travail a consisté à mettre en parallèle les deux approches dans le cas particulier du calcul prédictif des enthalpies de formation de composés organiques du soufre à l'état liquide.

Dans un premier temps, une extension de la méthode des contributions de groupes de Benson pour un ensemble de 400 molécules soufrées $C_xH_yO_zS_t$ à l'état liquide a permis de déterminer 53 nouvelles contributions de groupes et 11 corrections de structure pour la prédiction des enthalpies standard de formation dans l'état liquide. Ces résultats ont été validés sur un ensemble de 18 molécules et une comparaison avec une méthode concurrente de nature comparable a été réalisée.

D'autre part, le calcul des composantes électronique et thermique des énergies moléculaires a été réalisé par une méthode quantique *ab initio* basée sur la théorie DFT. Les enthalpies standard de formation dans l'état gaz ont été estimées grâce à l'optimisation de paramètres de conversion sur les données expérimentales de 195 molécules $C_xH_yS_t$ de référence. Trois approches ont été explorées : une première basée sur des paramètres atomiques, une deuxième fondée sur des paramètres de groupes d'ordre 1 et une dernière, reposant sur des paramètres de groupes d'ordre 2. Enfin, une corrélation de l'enthalpie de vaporisation avec la variance du potentiel électrique de surface moléculaire a été utilisée pour parvenir aux estimations des enthalpies standard de formation dans l'état liquide.

La comparaison des résultats fournis par les deux méthodes a permis de discuter de l'applicabilité des différentes approches dans le cadre de modèles prédictifs destinés au génie des procédés.

Ce travail comportait également un volet expérimental consistant à adapter un calorimètre de combustion sous oxygène en bombe rotative pour la mesure des énergies de combustion de composés soufrés.

Abstract

The aim of this study is to provide a critical analysis of predictive methods for calculating thermochemical quantities via two approaches, one based on empirical group contributions and a second based on *ab initio* quantum mechanics. Our work consisted in comparing both approaches in the particular case of the prediction of standard formation enthalpies of organic sulphur compounds in the liquid state.

An extension of the Benson's group contribution method based on a set of 400 sulphur containing molecules led to identify 53 new group contributions and 11 structure corrections for the prediction of liquid phase enthalpies of formation. These results were validated with a set of 18 molecules and a comparison with an existing analogous method was performed.

On the other hand, electronic and thermal contributions to molecular energies were calculated using DFT quantum chemistry. Molecular energies were then converted to standard molar enthalpies of formation by optimizing conversion parameters using experimental data of a set of 195 reference molecules. Finally, a correlation between vaporization enthalpies and the variance of electrical potential on the molecular surface was used to access the liquid phase enthalpies of formation.

Comparing the results of different methods allowed discussing the applicability of both approaches for chemical engineering applications.

This work also included an experimental study, which consisted in adapting a rotating oxygen bomb combustion calorimeter to the measurement of combustion energies of sulphur compounds.

Sommaire

| | |
|--|----|
| <i>Résumé</i> | 5 |
| <i>Abstract</i> | 5 |
| Sommaire | 7 |
| Liste des Tableaux | 11 |
| Liste des Figures | 13 |
| Liste des symboles et abréviations | 15 |
| Introduction | 17 |
| Chapitre I - Contexte de l'étude | 19 |
| I-1 Objectifs de la thèse | 19 |
| I-2 Les méthodes de contribution de groupe | 21 |
| <i>I-2-1 Principes</i> | 21 |
| I-2-1-1 Signification physique | 21 |
| I-2-1-2 Classement hiérarchique des méthodes de contributions de groupes | 22 |
| <i>I-2-2 Revue des méthodes de contributions de groupes</i> | 23 |
| I-2-2-1 Prédiction des propriétés de corps purs | 23 |
| I-2-2-2 Prédiction des propriétés de mélanges | 28 |
| <i>I-2-3 La méthode de Benson et ses extensions</i> | 33 |
| I-2-3-1 La méthode de Benson pour la prédiction des propriétés de gaz parfaits | 33 |
| I-2-3-2 Extensions de la méthode de Benson aux états condensés | 34 |
| I-3 Les méthodes de calcul thermochimique ab initio | 37 |
| <i>I-3-1 Bases du calcul quantique ab initio</i> | 37 |
| <i>I-3-2 Mise en œuvre numérique - Approximations</i> | 38 |
| I-3-2-1 Approximation de Born-Hoppenheimer | 38 |
| I-3-2-2 Orbitales moléculaires | 39 |
| I-3-2-3 Niveaux de théorie | 40 |
| I-3-2-4 Choix d'un modèle chimique et performances | 41 |
| <i>I-3-3 Obtention des propriétés thermochimiques standard à l'état gazeux</i> | 43 |
| I-3-3-1 Etats de référence et ordres de grandeur | 43 |
| I-3-3-2 Changement d'état de référence | 44 |
| I-3-3-3 Travaux de Catoire et Osmont | 45 |
| I-3-3-4 Méthode mixte de De Tar | 46 |
| <i>I-3-4 Extension aux états condensés</i> | 47 |
| I-3-4-1 Méthode de Politzer | 47 |
| I-3-4-2 Méthode de Rice | 48 |
| I-3-4-3 Méthode de Mathieu et Simonetti | 48 |
| Références bibliographiques du chapitre I | 50 |
| Chapitre II - Partie expérimentale | 55 |
| II-1 Calorimétrie de combustion des composés du soufre | 55 |
| <i>II-1-1 Historique</i> | 55 |
| <i>II-1-2 Principes de la mesure d'énergie standard de combustion</i> | 56 |
| II-1-2-1 Détermination de l'élévation de température adiabatique | 56 |
| II-1-2-2 Energie d'allumage et réactions secondaires | 58 |
| II-1-2-3 Corrections d'état standard de Washburn et de Hubbard | 58 |
| II-2 Mise au point de l'équipement expérimental | 61 |
| <i>II-2-1 L'appareil d'origine</i> | 61 |

| | |
|---|------------|
| II-2-2 Modifications apportées..... | 63 |
| II-2-2-1 Acquisition de température | 63 |
| II-2-2-2 Régulation de température | 64 |
| II-2-2-3 Système d'allumage | 65 |
| II-2-3 Etalonnage et validation | 65 |
| II-2-3-1 Déroulement des expériences..... | 65 |
| II-2-3-2 Détermination de l'équivalent énergétique | 67 |
| II-2-3-3 Validation pour la mesure des énergies de combustion de dérivés soufrés | 68 |
| II-3 Résultats..... | 70 |
| III-3-1 Mesures d'énergies internes standard de combustion | 71 |
| III-3-1-1 Dibenzob[e]thiophène-11(6H)-one..... | 71 |
| III-3-1-2 Thioxanthone | 71 |
| III-3-1-3 Phenyl-trans-styryl sulfone | 72 |
| III-3-2 Calcul des enthalpies standard de combustion et de formation..... | 72 |
| Références bibliographiques du chapitre II..... | 74 |
| Chapitre III - Extension de la méthode de Benson au calcul des enthalpies de formation des dérivés soufrés à l'état liquide..... | 77 |
| III-1 Obtention des groupes de Benson..... | 77 |
| III-1-1 Constitution de la base de données | 77 |
| III-1-2 Calcul des groupes | 78 |
| III-2 Analyse des résultats d'estimation..... | 81 |
| III-2-1 Représentation des valeurs de la base de données..... | 81 |
| III-2-1-1 Résultat global | 81 |
| III-2-1-2 Cas particuliers | 82 |
| III-2-2 Prédiction des valeurs pour l'échantillon de test..... | 82 |
| III-3 Comparaison avec une méthode analogue..... | 85 |
| Références bibliographiques du chapitre III..... | 89 |
| Chapitre IV – Calcul ab initio des enthalpies de formation des composés soufrés dans les états gazeux et condensés | 91 |
| IV-1 Enthalpies de formation standard à l'état gaz parfait..... | 91 |
| IV-1-1 Mise en œuvre des calculs | 91 |
| IV-1-1-1 Matériel et logiciels | 91 |
| IV-1-1-2 Calculs réalisés | 94 |
| IV-1-1-3 Choix du modèle chimique..... | 95 |
| IV-1-1-4 Base de données..... | 97 |
| IV-1-2 Résultats..... | 98 |
| IV-1-2-1 Calcul ab initio..... | 98 |
| IV-1-2-2 Méthode prédictive d'ordre 0 | 98 |
| IV-1-2-3 Méthode prédictive d'ordre 1 | 100 |
| IV-1-2-4 Méthode prédictive d'ordre 2 | 102 |
| IV-1-2-5 Discussion..... | 103 |
| IV-2 Enthalpies de formation à l'état liquide..... | 106 |
| IV-2-1 Calcul des enthalpies de vaporisation | 106 |
| IV-2-1-1 Maillages de densité et de potentiel..... | 106 |
| IV-2-1-2 Etablissement des corrélations..... | 107 |
| IV-2-1-3 Résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation..... | 109 |
| IV-2-2 Résultats d'estimation des enthalpies de formation dans l'état liquide | 112 |
| Références bibliographiques du chapitre IV | 114 |
| Chapitre V – Discussion – Conclusion | 115 |
| V-1 Perspectives d'applications des différentes approches prédictives étudiées..... | 115 |
| V-1-1 Analyse critique des résultats d'estimation obtenus | 115 |

| | |
|--|------------|
| <i>V-1-2 Quelle approche prédictive pour quelle application ?</i> | 116 |
| V-1-2-1 Ingénierie | 117 |
| V-1-2-2 Recherche fondamentale | 117 |
| <i>V-1-3 Automatisation de la méthode de Benson</i> | 118 |
| V-2 Conclusion générale | 121 |
| <i>V-2-1 Travail réalisé - Résultats obtenus</i> | 121 |
| <i>V-2-2 Perspectives</i> | 122 |
| Références bibliographiques du chapitre V | 123 |
| Annexe 1 : banque de données utilisées pour l'extension de la méthode de Benson | 125 |
| Annexe 2 : résultats d'estimation des enthalpies de formation en phase liquide par la méthode de Benson étendue | 135 |
| Annexe 3 : résultats d'estimation des enthalpies de formation en phase gaz à l'aide des approches ab initio | 145 |
| Annexe 4 : résultats de calcul de l'enthalpie de vaporisation | 151 |
| Annexe 5 : résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation par la méthode de Svoboda | 159 |

Liste des Tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : erreurs absolues moyennes et déviations standard obtenues grâce à la méthode de Joback et Reid (1987)..... | 24 |
| Tableau 2 : erreurs absolues moyennes obtenues grâce à la méthode de Constantinou et Gani (1994). | 26 |
| Tableau 3 : erreurs absolues moyennes obtenues grâce à la méthode de Marrero et Pardillo (1999). | 28 |
| Tableau 4 : écart moyen et écart type obtenus sur la représentation des enthalpies standard de formation en phase solide de 965 molécules organiques par la méthode de Salmon (2006). | 36 |
| Tableau 5 : performance des modèles chimiques (Foresman et Frisch 1996). | 42 |
| Tableau 6 : performances des calculs thermochimiques ab initio réalisées à l'aide de Gaussian avec différents modèles chimiques (Foresman et Frisch 1996). | 42 |
| Tableau 7 : comparaison de l'écart-type calculé sur les erreurs expérimentales avec les écart-types calculés suite à l'application des deux méthodes les plus performantes. | 46 |
| Tableau 8 : tests d'étalonnage. | 68 |
| Tableau 9 : résultats obtenus pour l'énergie de combustion du thianthrène. | 69 |
| Tableau 10 : produits utilisés pour les essais de combustion. | 70 |
| Tableau 11 : résultats des essais de combustion de la dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one..... | 71 |
| Tableau 12 : résultats des essais de combustion de la thioxanthone. | 72 |
| Tableau 13 : résultats des essais de combustion de la phenyl- <i>trans</i> -styryl sulfone. | 72 |
| Tableau 14 : enthalpies standard de combustion et de formation des composés étudiés. | 73 |
| Tableau 15 : répartition des différents composés $C_xH_yO_zS_t$ de la banque de données. | 77 |
| Tableau 16 : exemple de découpage d'une molécule (3,4-dimethyl-2-thiapentane) en groupes de Benson. | 78 |
| Tableau 17 : nouvelles contributions de groupe de Benson pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K pour les composés $C_xH_yO_zS_t$ | 79 |
| Tableau 18 : corrections de structures pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K pour les composés $C_xH_yO_zS_t$ par la méthode de Benson. | 80 |
| Tableau 19 : résultats de l'optimisation sur les 400 composés. | 81 |
| Tableau 20 : composés pour lesquels l'écart de d'estimation des enthalpies standard de formation en phase liquide est supérieure à 10 kJ.mol^{-1} | 82 |
| Tableau 21 : prédictions des enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K réalisées à l'aide des contributions de groupes de Benson pour les 18 composés $C_xH_yO_zS_t$ de l'échantillon de validation | 83 |
| Tableau 22 : statistique sur les résultats d'estimation obtenus avec l'échantillon de validation (18 : échantillon complet, 17 : échantillon sans le 2,3-dihydrothiophene). | 84 |
| Tableau 23 : contributions de groupe de Domalski..... | 85 |
| Tableau 24 : composition de l'ensemble de composés utilisés pour la comparaison. | 86 |
| Tableau 25 (suite) : résultats d'estimation des enthalpies de formation à l'état liquide par notre méthode et par la méthode de Domalski et Hearing pour 76 composés $C_xH_yO_zS_t$ | 88 |
| Tableau 26 : exemple de fichier d'entrée Gaussian. | 92 |
| Tableau 27 : extrait du fichier résultat d'un calcul d'optimisation et de fréquences, réalisé par Gaussian sur la molécule de méthane. | 95 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 28 : comparaison des modèles chimiques B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYP/6-311+G(3df,2p)..... | 97 |
| Tableau 29 : hydrocarbures utilisés pour l'établissement de la méthode prédictives (en plus des composés issus de la BdD NIST)..... | 98 |
| Tableau 30 : résultats d'optimisation des paramètres atomique..... | 99 |
| Tableau 31 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298K estimées après optimisation des paramètres atomique et celles de la littérature.... | 99 |
| Tableau 32 : paramètres des groupes de premier ordre..... | 101 |
| Tableau 33 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K estimées après optimisation des paramètres de premier ordre et celles de la littérature. | 101 |
| Tableau 34 : paramètres des groupes de deuxième ordre..... | 102 |
| Tableau 35 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K estimées après optimisation des paramètres de second ordre et celles de la littérature. | 102 |
| Tableau 36 : valeurs de référence et prédictions des enthalpies standard de formation dans l'état gazeux à 298,15 K des 13 composés de l'échantillon de test. | 104 |
| Tableau 37 : nombre de molécules différentes contenant chaque groupe d'ordre 2..... | 105 |
| Tableau 38 : extrait du fichier obtenu pour le maillage de la densité autour de la molécule d'éthylène. | 107 |
| Tableau 39 : analyse statistique des estimations d'enthalpies de vaporisation. | 109 |
| Tableau 40 : résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation à 298,15 K des 13 composés de l'échantillon de test..... | 110 |
| Tableau 41 : paramètres de Svoboda utilisés pour le calcul des enthalpies de vaporisation. | 111 |
| Tableau 42 : comparaison des méthodes de calcul des enthalpies de vaporisation. | 112 |
| Tableau 43 : performances globales des méthodes d'estimation des enthalpies standard de formation à partir du calcul ab initio des composés du soufre dans l'état liquide à 298,15 K. | 112 |
| Tableau 44 : comparaison de la prédiction de l'enthalpie de formation en phase liquide par les différentes méthodes étudiés et la littérature..... | 113 |
| Tableau 45 : récapitulatif des résultats d'estimation obtenus en phase liquide avec les différentes méthodes testées..... | 115 |
| Tableau 46 : code SMILES du 2-p-toluy1-3,3-diméthylbutène..... | 118 |
| Tableau 47 : fichier de sortie généré par le programme de découpage automatique en groupes de Benson. | 119 |

Liste des Figures

| | |
|--|-----|
| Figure 1 : exemples de pseudo-éléments définis dans la méthode de Benson. | 34 |
| Figure 2 : représentation des niveaux d'énergie correspondant aux différents états de référence. | 45 |
| Figure 3 : évolution de la température du système calorimétrique en fonction du temps, au cours d'une mesure (document Parr®). | 57 |
| Figure 4 : photographie du calorimètre d'origine. | 61 |
| Figure 5 : bombe calorimétrique avec ces éléments. | 62 |
| Figure 6 : vue du calorimètre assemblé. | 62 |
| Figure 7 : dessin original du seau calorimétrique | 63 |
| Figure 8 : vérification de la linéarité de réponse de la sonde de mesure de la température du seau. | 64 |
| Figure 9 : test de stabilité de la température de l'eau dans la double enveloppe. | 65 |
| Figure 10 : enregistrement de la température lors d'une expérimentation. | 67 |
| Figure 11 : écarts entre enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K calculées par la méthode de Benson et celles de la littérature pour les 400 molécules $C_xH_yO_zS_t$ utilisées pour l'optimisation. | 81 |
| Figure 12 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K obtenues par la méthode de Benson (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses). | 84 |
| Figure 13 : écarts sur les enthalpies standard de formation en phase liquide à 298,15 K, estimées par notre méthode (en noir) et par la méthode de Dolmaski (en gris) pour les 76 molécules $C_xH_yO_zS_t$ | 86 |
| Figure 14 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres atomiques (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses). | 100 |
| Figure 15 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres de groupes du premier ordre (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses). | 101 |
| Figure 16 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres de groupes du deuxième ordre (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses). | 103 |
| Figure 17 : erreurs d'estimation sur les enthalpies de vaporisation à 298,15 K des 169 composés de la banque de données de référence. | 109 |
| Figure 18 : comparaison entre les enthalpies de vaporisation à 298 K estimées (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses). | 110 |
| Figure 19 : organigramme du programme de recherche automatisé des groupes de Benson. | 120 |

Liste des symboles et abréviations

| | |
|---------------------|--|
| A | aire |
| C | capacité |
| c_p | capacité calorifique sous pression constante |
| c_v | capacité calorifique à volume constant |
| E | énergie |
| E^0 | énergie de configuration électronique |
| E^{AI} | énergie moléculaire totale calculée ab initio |
| EE | équivalent énergétique du calorimètre |
| f | fugacité |
| FBE | enthalpie formelle de liaison |
| FSE | enthalpie formelle stérique |
| G | enthalpie libre |
| $\Delta_f G^0$ | enthalpie libre standard de formation |
| H, h | enthalpie |
| H^{AI} | enthalpie totale calculée ab initio |
| $\Delta_f H^0$ | enthalpie standard de formation |
| ΔH_{vap} | enthalpie de vaporisation |
| ΔH_{sub} | enthalpie de sublimation |
| h | constante de planck |
| k | constante de boltzmann |
| k_{ij} | coefficient binaire d'interaction |
| M | masse molaire |
| m | masse |
| P | pression |
| P^0 | pression standard (101325 Pa) |
| P_c | pression critique |
| R | constante des gaz parfaits |
| S | entropie |
| S^0 | entropie standard |
| S_s^0 | entropie standard de symétrie |
| S_{el}^0 | entropie standard élémentaire |
| SSE | somme des carrés des écarts |
| t | temps |
| T | température |
| T_c | température critique |
| T_f | température de fusion |
| T_{eb} | température d'ébullition à P^0 |
| U, u | énergie interne |
| $\Delta_c u^0$ | énergie interne standard massique de combustion |
| ΔU_{fuse} | énergie de combustion de la mèche |
| ΔU_{HNO3} | énergie de décomposition de l'acide nitrique |
| ΔU_{ign} | énergie d'allumage |
| ΔU_{IBP} | énergie de combustion isotherme dans les conditions expérimentales réelles |
| ΔU_{Σ} | correction d'état standard |

| | |
|--------------------------------|--|
| V | potentiel |
| V_c | volume critique |
| Z | charge électrostatique |
| ZPE | énergie au point zéro |
| $\varepsilon_i, \varepsilon_f$ | équivalent énergétique du contenu de la bombe (état initial, état final) |
| γ | coefficient d'activité |
| η | viscosité |
| ϕ_i | orbitale atomique |
| μ | potentiel chimique |
| ν | coefficient stoechiométrique |
| ρ | densité électronique |
| Ψ | fonction d'onde d'une particule en mouvement |
| ψ | composante spatiale de la fonction d'onde |
| σ | variance |
| τ | composante temporelle de la fonction d'onde |
| ν | fréquence de vibration moléculaire |
| χ_μ | fonction de base |

Introduction

Le calcul des grandeurs thermodynamiques, qu'il soit totalement prédictif ou bien réalisé à partir de données expérimentales faciles à déterminer, représente une part importante des activités de recherche dans le domaine du génie des procédés. La prédictivité est un impératif dans un certain nombre d'applications industrielles. C'est le cas de la recherche de nouvelles molécules énergétiques destinées à la propulsion terrestre, aérienne ou spatiale, ou encore à un usage militaire. La difficulté de synthétiser des structures hautement énergétiques impose de pouvoir estimer, de la manière la plus précise possible, des propriétés que l'on est en droit d'attendre du produit, alors même que celui-ci n'existe pas encore. Dans d'autres domaines, tels que la simulation de procédé ou la prévention des risques chimiques, la prédictivité reste un enjeu majeur. Elle est également une qualité essentielle dans des applications scientifiques, comme la thermochimie de la combustion par exemple.

Les fonctions thermochimiques, qui dépendent de la structure de la matière à l'échelle moléculaire, sont sans doute parmi les grandeurs les plus difficiles à prédire avec précision. Les principales méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques se divisent selon deux approches, qui peuvent être en même temps complémentaires et concurrentes.

La première approche, totalement empirique, s'est fortement développée à partir des années 1970-80 en partant du constat, valable à cette époque, que les théories offrant une représentation réaliste de la structure moléculaire de la matière étaient trop complexes pour permettre une application numérique. Des méthodes ont alors été proposées pour relier les propriétés moléculaires à la structure chimique des composés en se basant sur l'additivité de contributions apportées par des fragments moléculaires. L'avantage de ces méthodes, généralisées sous l'appellation de contributions de groupes, est que les contributions sont obtenues à partir de données expérimentales disponibles et que leur application nécessite peu de connaissances théoriques.

La seconde approche s'est imposée peu à peu avec les progrès technologiques réalisés depuis une vingtaine d'années dans le domaine des calculateurs. Elle se propose de renoncer à tout empirisme en calculant de manière rigoureuse les propriétés de la matière *ab initio*, c'est à dire « en partant du début », des particules élémentaires qui la composent. Les travaux exploitant le calcul quantique *ab initio* dans le domaine de la thermochimie sont de plus en plus nombreux dans la littérature scientifique et offrent des perspectives très prometteuses.

Notre travail a consisté à mettre en parallèle les deux approches dans le cas particulier du calcul prédictif des enthalpies de formation de composés organiques du soufre à l'état liquide. Les dérivés soufrés ont été retenus parce que, bien qu'ils présentent un grand intérêt dans de nombreux secteurs industriels, il sont généralement moins étudiés que les hydrocarbures ou les dérivés oxygénés ou azotés. Par ailleurs, on s'est intéressé en priorité à la phase liquide, bien que les méthodes prédictives soient habituellement plus performantes pour les gaz, car c'est le plus souvent dans les états condensés que les produits sont mis en œuvre. Ce travail comportait également un volet expérimental consistant à adapter un calorimètre de

combustion sous oxygène en bombe rotative pour la mesure des énergies de combustion de composés soufrés.

On trouvera dans le premier chapitre de ce mémoire, après un bref exposé des objectifs de l'étude, une revue bibliographique des méthodes empiriques et ab initio pour le calcul des propriétés thermochimiques de corps purs dans les états gazeux et condensés. Le second chapitre, consacré à la partie expérimentale de ce travail, expose les principes de la calorimétrie de combustion en bombe rotative, les modifications apportées à l'équipement expérimental en vue de le moderniser et de valider les mesures et les résultats obtenus sur plusieurs composés soufrés. Le troisième chapitre décrit l'extension d'une méthode de contributions de groupes à la prédiction des enthalpies standard de formation de composés du soufre à l'état liquide ; la méthode est comparée à une méthode analogue plus ancienne et ses performances sont discutées. Dans le quatrième chapitre, nous présentons différents modes de calcul des enthalpies de formation à l'état gazeux et des enthalpies de changement d'état liquide - gaz de composés du soufre, basés sur le calcul quantique ab initio de la structure électronique moléculaire. Enfin, le cinquième chapitre présente une discussion sur les deux approches prédictives et la conclusion générale de l'étude.

Chapitre I - Contexte de l'étude

Dans ce premier chapitre, les objectifs de l'étude sont tout d'abord brièvement exposés. Suit une synthèse bibliographique sur les méthodes prédictives utilisées pour le calcul des grandeurs thermochimiques de corps purs, mais aussi de certaines données thermodynamiques de systèmes multiconstituants. On aborde successivement les méthodes basées sur l'additivité des contributions de groupes, puis celle qui font appel au calcul quantique *ab initio*.

I-1 Objectifs de la thèse

Ce travail s'inscrit dans un programme entrepris à l'UER de Chimie et Procédés de l'ENSTA ParisTech et consacré au développement de méthodes de calcul prédictif des propriétés thermochimiques dans les états condensés (Dalmazzone *et al.* 2006, Salmon 2006, Salmon et Dalmazzone 2006, 2007). En effet, les méthodes prédictives pour la thermochimie, qu'elles soient empiriques, comme les méthodes de contributions de groupes, ou bien théoriques, fondées sur des calculs de simulation moléculaire, ont été généralement conçues pour les gaz parfaits. Or il est évident que les composés mis en œuvre dans les procédés industriels sont le plus souvent à l'état liquide ou solide. C'est pourquoi il est utile de développer des méthodes complémentaires capables de prédire les variations des fonctions thermodynamiques associées aux changements d'état. On peut ainsi, par exemple, calculer l'enthalpie de formation d'un composé à l'état solide ou liquide en combinant son enthalpie de formation à l'état de gaz parfait et son enthalpie de sublimation ou de vaporisation.

Des travaux antérieurs (Domalski et Hearing 1988, 1993, Cohen 1996, Salmon 2006), ont cependant montré qu'il était possible d'appliquer directement la méthode des contributions de groupes de Benson à la prédiction de propriétés dans l'état liquide ou solide. La méthode de Benson (Benson 1976), initialement développée pour la phase gaz, est une des méthodes empiriques les plus utilisées en thermochimie. L'avantage de cette extension est d'offrir un accès plus direct et plus simple aux grandeurs recherchées, tout en procurant une meilleure précision d'estimation par rapport à la plupart des méthodes analogues qui ont été testées (Salmon 2006).

Toutefois, la mise en œuvre de ces calculs est souvent considérée comme trop fastidieuse par les utilisateurs potentiels, ce qui est un frein à une large diffusion de ces méthodes. C'est pourquoi le développement d'un outil logiciel simple d'emploi permettant de réaliser le calcul à partir d'une représentation graphique du composé, telle que celles que l'on peut obtenir avec des programmes de dessin moléculaire, apporterait une aide concrète appréciable.

Enfin, le progrès rapide des méthodes fondées sur le calcul quantique *ab initio* laisse entrevoir des possibilités virtuellement infinies en matière de prédiction de propriétés moléculaires, y compris les propriétés thermochimiques, au point que ces méthodes théoriques supplantent progressivement les méthodes empiriques. La question de savoir quelle sera la place de ces méthodes dans le développement des modèles d'ingénieur du futur reste cependant ouverte. Pour éclairer cette question, une évaluation critique comparée des approches théoriques et empiriques reste nécessaire.

Les objectifs de notre travail répondent aux différents points évoqués ci-dessus :

Tout d'abord, dans la continuité des études antérieures, il s'agit de poursuivre l'extension de la méthode de Benson à de nouvelles familles de composés. On a choisi de s'intéresser aux composés du soufre, qui sont présents dans de nombreux secteurs industriels mais pour lesquels on dispose de données expérimentales relativement peu abondantes. Parallèlement à l'exploitation de données de la littérature, on se fixe comme objectif de développer et de valider une technique calorimétrique pour la mesure des énergies standard de combustion des composés organiques du soufre.

D'autre part, la méthode prédictive développée sera confrontée à d'autres méthodes comparables dans un objectif de validation et de comparaison de performances. Elle sera également comparée à différentes méthodes construites à partir de calculs quantiques *ab initio*. Ces comparaisons nous permettront de discuter les avantages et les limites des deux approches dans une perspective de développement d'outils d'ingénieurs destinés à une application dans des domaines industriels tels que l'ingénierie des matériaux énergétiques, la simulation de procédés ou encore la sécurité des procédés.

Enfin, pour faciliter la mise en œuvre pratique de l'outil prédictif développé, nous avons entrepris de développer un programme qui réalise automatiquement les différentes étapes du calcul à partir d'une représentation du composé sous la forme d'une chaîne de caractères générée par des logiciels commerciaux de dessin moléculaire.

I-2 Les méthodes de contribution de groupe

I-2-1 Principes

Les méthodes de fragmentation, ou contributions de groupes, représentent une propriété moléculaire comme la somme des contributions apportées par les éléments de structures qui composent la molécule (groupes d'atomes, liaisons...). Des méthodes de contributions de groupes ont été développées pour le calcul de toutes sortes de grandeurs thermodynamiques de corps purs (enthalpies de formation, enthalpies de vaporisation, capacités calorifiques, entropies, grandeurs critiques, points d'ébullition...) ou de mélanges (grandeurs d'excès en solution...).

I-2-1-1 Signification physique

Les méthodes de contributions de groupes revêtent une réalité physique variée. On se limitera ici à une interprétation de la signification physique des méthodes servant à prédire les propriétés enthalpiques. Concernant les enthalpies de formation de corps pur à l'état de gaz parfait, cette interprétation repose sur l'observation que l'énergie chimique renfermée dans une molécule résulte des interactions existant entre les atomes qui la composent : liaisons chimiques, interactions stériques, électrostatiques, énergies de résonance... C'est ainsi que les enthalpies de formation, les capacités calorifiques et les entropies en phase gaz se représentent très bien comme une somme de contributions de liaisons ou de groupes (chaque groupe étant un ensemble de liaisons), éventuellement corrigées de la contribution d'interactions à plus longue distance : interaction « gauche » entre groupements alkyles voisins, interactions électroniques entre substituants au travers d'un noyau aromatique, perturbation des angles de liaisons dans les structures cycliques tendues...

Les enthalpies de changement de phase, elles, sont reliées aux variations en température de la fugacité de l'espèce considérée dans les phases à l'équilibre, ce qui apparaît clairement dans la définition de la dérivée du potentiel chimique :

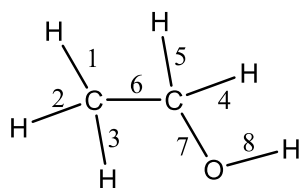
$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta \mu^{I \rightarrow II}}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{\Delta h^{I \rightarrow II}}{T^2} \quad (1)$$

$$\text{Avec } \Delta \mu^{I \rightarrow II} = \mu^{II} - \mu^I = \left(\mu^0 + RT \ln \frac{f^{II}}{P^0} \right) - \left(\mu^0 + RT \ln \frac{f^I}{P^0} \right).$$

Les fugacités f^I et f^{II} résultent d'interactions intermoléculaires dans les phases I et II à l'équilibre. Les contributions de groupes peuvent être regardées comme une mesure de l'influence de chaque fragment moléculaire sur la force de ces interactions. Dans le cas notamment des enthalpies de vaporisation, elles représentent la contribution de chaque groupe aux variations en température de la cohésion de la phase liquide.

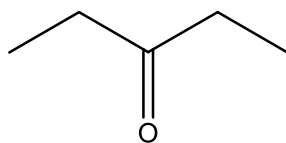
I-2-1-2 Classement hiérarchique des méthodes de contributions de groupes

Le caractère prédictif de ces méthodes repose sur l'hypothèse que la contribution apportée par chaque fragment est une constante, indépendante de l'environnement intra- et intermoléculaire. Cette hypothèse sera d'autant mieux vérifiée que l'on définira les éléments de structure de façon plus extensive. Benson (1976) distingue les méthodes d'ordre 1, pour lesquelles seules les interactions entre deux atomes formant une liaison entrent en compte, et les méthodes d'ordre 2, qui considèrent l'environnement à plus longue distance. On ne citera que pour mémoire les méthodes d'ordre 0, qui ne prennent en compte que des contributions atomiques, insuffisantes pour la plupart des applications. Pour illustrer les différences entre les ordres 1 et 2, raisonnons sur un cas simple : l'éthanol.

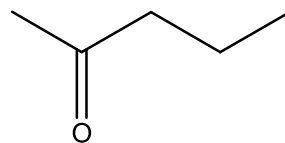


Dans une représentation d'ordre 1 basée sur des contributions de liaisons, les éléments de structure qui décrivent la molécule sont les liaisons 1 à 8 représentées ci-dessus. Chaque liaison, considérée indépendamment de son environnement intramoléculaire, apporte à la propriété recherchée une contribution constante. Les méthodes de contributions de groupes d'ordre 1 simplifient encore la représentation, en considérant des groupements formés de plusieurs liaisons. Ainsi la molécule ci-dessus se découpera en 3 groupes : CH₃, incluant les liaisons 1 à 3 ; CH₂, incluant les liaisons 4 et 5 ; OH, comportant la seule liaison 8. Un groupe d'ordre 1 est donc supposé apporter aux propriétés moléculaires une contribution identique quels que soient les groupes qui l'entourent.

A l'ordre 2, pour reprendre le formalisme de Benson par exemple, les groupes seront : C-(H)₃(C), incorporant les liaisons 1 à 3 et partageant la liaison 6 avec le groupe suivant ; C-(H)₂(C)(O), qui contient les liaisons 4 et 5 et partage la liaison 6 avec le groupe précédent et la liaison 7 avec le groupe suivant ; O-(H)(C), qui contient la liaison 8 et partage la liaison 7 avec le précédent. On voit que les groupes de Benson ont une définition ouverte, contrairement aux groupes d'ordre 1. Pour cette raison, ils prennent mieux en compte les interactions à longue distance, ce qui se traduit par une meilleure précision des estimations et une meilleure différenciation des isomères. Prenons par exemple la 3-pentanone et la 2-pentanone. Seuls les groupes d'ordre 2 permettent d'en donner deux représentations distinctes, et donc de rendre compte des éventuelles différences de propriétés entre ces deux molécules :



Ordre 1 : 2 CH₃, 2 CH₂, 1 CO
Ordre 2 : 2 C-(H)₃(C), 2 C-(H)₂(CO), 1 CO-(C)₂



2 CH₃, 2 CH₂, 1 CO
1 C-(H)₃(CO), 1 C-(H)₂(C)(CO),
1 C-(H)₂(C)₂, 1 C-(H)₃(C), 1 CO-(C)₂

Le nombre de combinaisons d'ordre 2 qu'il est possible de réaliser à partir d'un jeu d'atomes donné est bien plus important qu'à l'ordre 1. Le nombre de paramètres à déterminer pour une méthode prédictive d'ordre 2 est par conséquent très supérieur à ce qui est requis avec des liaisons ou des groupes d'ordre 1. De plus, il est nécessaire pour améliorer encore la précision de ces méthodes, de tenir compte d'interactions à plus longue distance. Benson a ainsi introduit un grand nombre de corrections prenant en compte des interactions stériques, électroniques, ou la tension dans les structures cycliques.

Cela met en évidence le principal inconvénient de ces méthodes, qui est la multiplicité des paramètres. D'une part la recherche des groupes qui composent une molécule parmi les milliers de combinaisons existantes est fastidieuse, voire facilement source d'erreur pour un non-spécialiste. D'autre part, les contributions de nombreux groupes restent inconnues, que ce soit par manque de données expérimentales nécessaires à leur calcul, ou plus simplement parce qu'aucun chercheur ne s'est encore intéressé à leur détermination.

I-2-2 Revue des méthodes de contributions de groupes

I-2-2-1 Prédiction des propriétés de corps purs

Les méthodes présentées ci-dessous ne constituent pas une liste exhaustive mais ont été sélectionnées en raison de l'étendue de leur domaine d'application. La méthode de Benson et les différentes extensions qui en ont été tirées seront décrites en détails dans une autre section.

a. Méthode de Joback

La méthode de Joback (Joback 1984, Joback et Reid 1987) est une méthode de contributions de groupes du premier ordre dont le domaine d'application est très étendu puisqu'elle permet de prédire les grandeurs suivantes :

- Températures, pressions et volumes critiques :

$$T_c = T_{eb} \left\{ 0,584 + 0,965 \left[\sum_k N_k(tc_k) \right] - \left[\sum_k N_k(tc_k) \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2)$$

$$P_c = \left(0,113 + 0,0032N_a - \sum_k N_k(pc_k) \right)^{-2} \quad (3)$$

$$V_c = 17,5 + \sum_k N_k(vc_k) \quad (4)$$

- Température de fusion et point d'ébullition à pression atmosphérique :

$$T_{fus} = 122 + \sum_k N_k(t_{fusk}) \quad (5)$$

$$T_{eb} = 198 + \sum_k N_k(t_{ebk}) \quad (6)$$

- Enthalpie standard de formation en phase gazeuse à T = 298,15 K :

$$\Delta_f H_g^0 = 68,29 + \sum_k N_k (h_{fk}) \quad (7)$$

- Enthalpie libre standard de formation en phase gazeuse à T = 298,15 K :

$$\Delta_f G_g^0 = 53,88 + \sum_k N_k (g_{fk}) \quad (8)$$

- Capacité calorifique :

$$c_p^0 = \sum_k N_k (c_{Ak}) - 37,93 + \left[\sum_k N_k (c_{Bk}) + 0,210 \right] T + \left[\sum_k N_k (c_{Ck}) - 3,91 \times 10^{-4} \right] T^2 + \left[\sum_k N_k (c_{Dk}) + 2,06 \times 10^{-7} \right] T^3 \quad (9)$$

- Enthalpie de fusion :

$$\Delta H_{fus} = -0,88 + \sum_k N_k (h_{fusk}) \quad (10)$$

- Enthalpie de vaporisation à la température normale d'ébullition :

$$\Delta H_{vap}(T_{eb}) = 15,30 + \sum_k N_k (h_{vapk}) \quad (11)$$

- Viscosité d'un liquide :

$$\eta_l = M \times \exp \left[\frac{\sum_k N_k (\eta_{Ak}) - 597,82}{T} + \sum_k N_k (\eta_{Bk}) - 11,202 \right] \quad (12)$$

Dans les relations (2) à (12), tc_k , pc_k , vc_k , t_{fusk} , t_{ebk} , h_{fk} , g_{fk} , c_{Ak} , c_{Bk} , c_{Ck} , c_{Dk} , h_{fusk} , h_{vapk} , η_{Ak} , η_{Bk} représentent les contribution du groupe k aux différentes propriétés calculées, N_k le nombre de groupes de type k dans la molécule, N_a le nombre d'atomes dans la molécule et M la masse molaire du composé. Le nombre de composés employés afin d'établir les équations présentées ci-dessus, l'erreur absolue moyenne et la déviation standard pour les propriétés prédites sont rassemblés dans le Tableau 1.

| Propriété | Nombre de données | Erreur absolue moyenne | Déviation standard |
|--------------------------|-------------------|---|--|
| T_c | 409 | 4,8 K | 6,9 K |
| P_c | 392 | $2,1.10^5$ Pa | $3,2.10^5$ Pa |
| V_c | 310 | $7,5.10^{-6}$ m ³ .mol ⁻¹ | $13,2.10^{-6}$ m ³ .mol ⁻¹ |
| T_f | 388 | 22,6 K | 24,7 K |
| T_{eb} | 438 | 12,9 K | 17,9 K |
| $\Delta_f H_g^0$ | 378 | 8,4 kJ.mol ⁻¹ | 18,0 kJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta_f G_g^0$ | 328 | 8,4 kJ.mol ⁻¹ | 18,3 kJ.mol ⁻¹ |
| ΔH_{fus} | 155 | 2,0 kJ.mol ⁻¹ | 2,8 kJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta H_{vap}(T_{eb})$ | 368 | 1,27 kJ.mol ⁻¹ | 1,79 kJ.mol ⁻¹ |

Tableau 1 : erreurs absolues moyennes et déviations standard obtenues grâce à la méthode de Joback et Reid (1987).

b. Méthode de Constantinou et Gani

Constantinou et Gani (1994) ont développé une méthode basée sur les groupes UNIFAC dans le but d'améliorer la distinction entre isomères. Chaque propriété est définie par une fonction qui inclut des groupes de premier et de deuxième ordre. Les relations suivantes permettent de prédire les propriétés critiques T_c , P_c et V_c :

$$T_c = 181,128 \times \ln \left[\sum_k N_k(t_{c1k}) + \sum_j M_j(t_{c2j}) \right] \quad (13)$$

$$P_c = \left[\sum_k N_k(p_{c1k}) + \sum_j M_j(p_{c2j}) + 0,10022 \right]^{-2} + 1,3705 \quad (14)$$

$$V_c = -0,00435 + \left[\sum_k N_k(v_{c1k}) + \sum_j M_j(v_{c2j}) \right] \quad (15)$$

N_k représente le nombre de groupes de premier ordre de type k dans la molécule, M_j le nombre de groupes de deuxième ordre de type j , t_{c1k} , p_{c1k} et v_{c1k} les contributions de groupes du premier ordre à la température, la pression et le volume critique, respectivement, t_{c2j} , p_{c2j} et v_{c2j} les contributions de groupes du deuxième ordre aux mêmes grandeurs.

Les températures de fusion et d'ébullition sont estimées selon :

$$T_f = 102,425 \times \ln \left[\sum_k N_k(t_{f1k}) + \sum_j M_j(t_{f2j}) \right] \quad (16)$$

$$T_{eb} = 204,359 \times \ln \left[\sum_k N_k(t_{eb1k}) + \sum_j M_j(t_{eb2j}) \right] \quad (17)$$

t_{f1k} et t_{eb1k} représentent les contributions des groupes de premier ordre, t_{f2j} et t_{eb2j} les contributions de groupes de deuxième ordre.

La méthode de Constantinou et Gani permet en outre d'évaluer les enthalpies et enthalpies libres standard de formation en phase gazeuse et les enthalpies de vaporisation à 298,15 K :

$$\Delta_f H_g^0 = 10,835 + \left[\sum_k N_k(h_{f1k}) + \sum_j M_j(h_{f2j}) \right] \quad (18)$$

$$\Delta_f G_g^0 = -14,828 + \left[\sum_k N_k(g_{f1k}) + \sum_j M_j(g_{f2j}) \right] \quad (19)$$

$$\Delta H_{vap}^0 = 6,829 + \left[\sum_k N_k(h_{vap1k}) + \sum_j M_j(h_{vap2j}) \right] \quad (20)$$

h_{f1k} , g_{f1k} et h_{vap1k} représentent les contributions des groupes de premier ordre, h_{f2j} , g_{f2j} et h_{vap2j} les contributions de groupes de deuxième ordre.

Le Tableau 2 rassemble le nombre de données utilisées dans les régressions ainsi que les erreurs absolues moyennes obtenues par cette méthode sur les différentes propriétés prédites.

| Propriété | Nombre de données | Erreur absolue moyenne |
|------------------------|-------------------|--|
| T_c | 285 | 4,85 K |
| P_c | 269 | $1,13 \cdot 10^5$ Pa |
| V_c | 251 | $6,00 \cdot 10^{-6}$ m ³ .mol ⁻¹ |
| T_f | 312 | 14,03 K |
| T_{eb} | 392 | 5,35 K |
| $\Delta_f H_g^\circ$ | 373 | 3,71 kJ.mol ⁻¹ |
| $\Delta_f G_g^\circ$ | 333 | 3,24 kJ.mol ⁻¹ |
| ΔH_{vap}° | 225 | 1,11 kJ.mol ⁻¹ |

Tableau 2 : erreurs absolues moyennes obtenues grâce à la méthode de Constantinou et Gani (1994).

c. Méthode de Basařová et Svoboda

La méthode de Basařová et Svoboda (1995) permet de prédire les enthalpies de vaporisation des liquides organiques sur l'ensemble du domaine de températures, depuis l'ambiante jusqu'à la température critique grâce à la relation suivante :

$$\Delta H_{vap} = A(1 - T_r)^\alpha \exp(-\alpha T_r) \quad (21)$$

T_r est la température réduite ($T_r = T/T_c$). Les paramètres A et α sont obtenus par la sommation de contributions de groupes du premier ordre : $A = \sum_j \nu_j P_j(A)$ et $\alpha = \sum_j \nu_j P_j(\alpha)$ avec ν_j le

nombre de groupes de type j dans la molécule, $P_j(A)$ et $P_j(\alpha)$ les contributions des groupes à chaque paramètre.

Une liste de 307 substances, contenant les éléments C, H, O, N, S et X (halogènes), a permis le calcul des paramètres de structure. 73 paires de contributions de groupes ($P_j(A)$; $P_j(\alpha)$) ont été déterminés. Les résultats de cette méthode ont été comparé à 113 enthalpies de vaporisation mesurées par calorimétrie, à $T = 298,15$ K. L'erreur relative moyenne observée est de 1,9%.

d. Méthode de Tu

Tu (1995) a proposé une nouvelle méthode de contribution de groupes permettant de prédire les températures critiques en se basant sur l'équation de Kurata-Isida (1955) ainsi que sur les travaux de Teja *et al.* (1990). La relation établie, qui fait intervenir des groupes de premier ordre, est la suivante :

$$T_c = \left[6,26897 \times 10^{-4} + 2,56086 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{x^{1/2}} \right) \right]^{-1} \quad (22)$$

avec :

$$x = -0,160864 + \sum_i b_i N_i \quad (23)$$

b_i représente la contribution et N_i le nombre de groupes i dans la molécule.

40 contributions de groupes a été établi. Les résultats observés pour 532 composés organiques ont montré que l'erreur moyenne était de 12,5 K et la déviation standard de 16,3 K. Des

comparaisons avec les méthodes de Fedors (1982) et Joback (1984) ont montré que la technique introduite par Tu était la plus précise des trois.

En 1996, Tu et Liu ont développé une nouvelle méthode de contribution de groupes estimant les enthalpies de vaporisation de composés organiques liquides basée sur l'équation à trois paramètres de Graue *et al.* (1966) :

$$\Delta H_{vap} = A(1 - T_r)^{1/3} + B(1 - T_r)^{2/3} + C(1 - T_r) \quad (24)$$

dans laquelle T_r est la température réduite et A, B, C sont trois constantes. Tu et Liu ont repris l'équation (24) en remplaçant les constantes par des sommes de contributions de groupes du premier ordre :

$$\Delta H_{vap} = \sum_{i=1}^{39} N_i [a_i(1 - T_r)^{1/3} + b_i(1 - T_r)^{2/3} + c_i(1 - T_r)] \quad (25)$$

N_i représente le nombre de groupes i dans la molécule, a_i , b_i et c_i les contributions du groupe.

L'ensemble des 509 composés organiques liquides étudiés a permis de démontrer l'efficacité de la méthode développée. Les 39 valeurs de contributions de groupes déterminées ont abouti à l'obtention d'une déviation standard de 1,08 kJ.mol⁻¹. Un travail comparatif a montré la supériorité de la technique décrite ci-dessus par rapport, notamment, à la méthode de Basařová et Svoboda (1995).

e. Méthode de Wilson et Jasperson

Wilson et Jasperson (1996) ont développé trois méthodes permettant de prédire les propriétés critiques T_c et P_c de molécules organiques et inorganiques. La méthode d'ordre nul, qui est une technique itérative, est moins précise que les deux autres (d'un facteur 2 voire 3), en particulier en ce qui concerne l'estimation des pressions critiques. Quant aux méthodes de premier et deuxième ordres, elles utilisent les équations suivantes :

$$T_c = T_{eb} / \left[0,048271 - 0,019846N_r + \sum_k N_k (\Delta t_{ck}) + \sum_j M_j (\Delta t_{cj}) \right]^{0,2} \quad (26)$$

$$P_c = \frac{0,0186233T_c}{-0,96601 + \exp(Y)} \quad (27)$$

avec :

$$Y = -0,00922295 - 0,0290403N_r + 0,041 \left[\sum_k N_k (\Delta p_{ck}) + \sum_j M_j (\Delta p_{cj}) \right] \quad (28)$$

N_r est le nombre de cycles dans la molécule, N_k le nombre d'atomes de type k , M_j le nombre de groupes de deuxième ordre de type j , Δt_{ck} et Δp_{ck} les contributions des groupes de premier ordre, Δt_{cj} et Δp_{cj} les contributions de groupes de deuxième ordre.

f. Méthode de Marrero et Pardillo

Marrero-Marejón et Pardillo-Fontdevila (1999) ont mis au point une méthode, dite de contribution de groupe-interaction, pour la prédiction des propriétés critiques :

$$T_c = \frac{T_{eb}}{\left[0,5851 - 0,9286 \left(\sum_k N_k (t_{ck}) \right) - \left(\sum_k N_k (t_{ck}) \right)^2 \right]} \quad (29)$$

$$P_c = \left(0,1285 - 0,0059 N_a - \sum_k N_k (p_{ck}) \right)^{-2} \quad (30)$$

$$V_c = 25,1 + \sum_k N_k (v_{ck}) \quad (31)$$

N_k est le nombre de groupes de type k et N_a le nombre d'atomes dans la molécule, t_{ck} , p_{ck} et v_{ck} les contributions du groupe k aux grandeurs critiques.

Les auteurs considèrent ici non plus des contributions de groupes, mais des contributions d'interactions entre des groupes liants, en distinguant deux types de groupes :

1. des paires d'atomes (ex : $>C<$ & $-O-$) ;
2. des paires d'atomes liés à des atomes d'hydrogène (ex : $-CH_2-$ & $-OH$)

La température d'ébullition, T_{eb} , requise dans l'équation (29) est estimée par :

$$T_{eb} = M^{-0,404} \sum_k N_k (t_{ebk}) + 156,00 \quad (32)$$

où M est la masse molaire du composé et t_{ebk} la contribution du groupe k à T_{eb} .

407 molécules ont été utilisées pour développer cette méthode. Les résultats d'estimation pour chaque grandeur sont présentés synthétiquement dans le Tableau 3. Ces travaux ont été comparés aux résultats de prédiction de températures d'ébullition obtenus grâce à la méthode de Constantinou et Gani (1995), pour différents isomères du n-octane. La technique développée par Marrero et Pardillo obtient une erreur absolue moyenne de 2,7 K contre 3,3 K pour Constantinou et Gani. La méthode de Marrero *et al.* permet une meilleure distinction des isomères et est plus précise que les méthodes de contribution de groupes de premier ordre classiques.

| Propriété | Nombre de données | Erreur absolue moyenne |
|-----------|-------------------|--|
| T_c | 391 | 2,61 K |
| P_c | 345 | 0,98 bar |
| V_c | 189 | $4,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| T_{eb} | 407 | 4,87 K |

Tableau 3 : erreurs absolues moyennes obtenues grâce à la méthode de Marrero et Pardillo (1999).

I-2-2-2 Prédiction des propriétés de mélanges

Le nombre de corps purs utilisés dans l'industrie est très important et les données disponibles limitées, ce qui justifie le recours à des méthodes prédictives. Les données concernant les mélanges sont encore plus rares, alors que le nombre de mélanges qui peuvent être formés, dont un bon nombre ne sont pas idéaux, est quasiment infini. Les méthodes prédictives sont donc particulièrement utiles dans ce domaine. L'extension du domaine d'application des

méthodes de contribution de groupes pour estimer des propriétés de mélanges était suggérée dès 1925 par Langmuir.

Bien que les travaux présentés dans ce mémoire concernent exclusivement des propriétés de corps purs, il nous apparaît utile d'évoquer quelques unes des méthodes développées pour la prédiction des propriétés d'équilibre de systèmes multiconstituants. On présente dans ce qui suit deux méthodes de prédiction des coefficients d'activité et une méthode de prédiction des données d'équilibres liquide vapeur (ELV) par une équation d'état.

a. Méthode ASOG

Dans les deux premières méthodes décrites, le coefficient d'activité γ_i d'un composé i dans un mélange liquide est représenté comme la somme de deux termes :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,combinatoire} + \ln \gamma_{i,résiduel} \quad (33)$$

Le premier terme est dit combinatoire et correspond aux différences de taille et de forme des constituants du mélange considéré. Le second terme, dit résiduel, prend en compte les interactions entre groupes.

La méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) a été développée par plusieurs auteurs (Redlich et al. 1959, Derr et Papadopoulos 1959, Wilson et Deal 1962, Wilson 1964, Derr et Deal 1969, Ronc et Ratcliff 1971). La partie combinatoire de l'expression (33) est reprise de la théorie de Flory-Huggins (Flory 1942), développée pour le calcul des propriétés thermodynamiques de solutions de polymères:

$$\ln \gamma_{i,combinatoire} = 1 - R_i + \ln R_i, \quad (34)$$

avec :

$$R_i = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^n x_j V_j} \quad (35)$$

V_i représente ici le nombre d'atomes, autres que H, dans la molécule i et x_j la fraction molaire du composé j dans le mélange.

La partie résiduelle de l'expression (33) s'écrit :

$$\ln \gamma_{i,résiduel} = \sum_k v_{ki} \ln \gamma_k - \sum_k v_{ki} \ln \gamma_{ki} \quad (36)$$

v_{ki} est le nombre de groupes k dans le constituant i , γ_k le coefficient d'activité du groupe k et γ_{ki} le coefficient d'activité du groupe k dans une solution de référence ne contenant que des molécules de type i . Le coefficient d'activité γ_k est donné par l'équation de Wilson (1964) :

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_l x_l a_{kl} \right) - \sum_l \left(\frac{x_l a_{kl}}{\sum_m x_m a_{lm}} \right) \quad (37)$$

dans laquelle :

$$x_k = \frac{\sum_{i=1}^n x_i v_{ki}}{\sum_l \sum_{j=1}^n x_j v_{lj}} \quad (38)$$

$$a_{kl} = \exp\left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T}\right) \quad (39)$$

x_k est la fraction molaire du groupe k dans le mélange, x_j la fraction molaire du composé j dans le mélange, v_{lj} le nombre de groupes l dans le constituant j , a_{kl} et a_{lk} les paramètres binaires d'interaction entre les groupes k et l ($a_{kl} \neq a_{lk}$), m_{kl} et n_{kl} les paramètres obtenus par régression de données d'équilibre liquide-vapeur. Nombre de paramètres m_{kl} et n_{kl} ont été déterminés par Derr et Deal (1969), ainsi que par Kojima et Tochigi (1979) et par Tochigi et al. (1990).

b. Méthode UNIFAC

Le modèle UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) est basé sur le modèle ASOG et sur l'équation UNIQUAC (UNiVersal QUAsi-Chemical) (Fredenslund et al. 1975, Abrams et Prausnitz 1975). Abrams et Prausnitz ont montré que l'équation UNIQUAC permettait d'obtenir une bonne représentation des équilibres vapeur-liquide et liquide-liquide pour les mélanges ne contenant pas d'électrolytes. Dans le cas d'un mélange multi-composés, les contributions combinatoire et résiduelle de l'équation UNIQUAC pour le coefficient d'activité d'une molécule i sont respectivement exprimées de la manière suivante :

$$\ln \gamma_{i, \text{combinatoire}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (40)$$

$$\ln \gamma_{i, \text{résiduel}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (41)$$

avec :

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) ; z = 10 ; \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} ; \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} ; \tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (42)$$

x_i est la fraction molaire du composé i , θ_i la fraction surfacique, Φ_i la fraction volumique, r_i le volume moléculaire de Van der Waals et q_i la surface moléculaire. Les paramètres binaires ajustables τ_{ij} et τ_{ji} doivent être évalués à partir de données expérimentales d'équilibre de phase.

Dans la méthode UNIFAC, la partie combinatoire de l'équation UNIQUAC est utilisée telle quelle. Seules des propriétés de corps purs interviennent ici. Pour calculer les fractions θ_i et Φ_i , il faut connaître les paramètres moléculaires correspondants, r_i et q_i . Ceux-ci sont obtenus à l'aide des paramètres de volume et de surface de chaque groupe, R_k et Q_k , selon :

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (43)$$

$$q_i = \sum_k v_{ki} Q_k \quad (44)$$

avec :

$$R_k = \frac{V_{ok}}{15,17} \quad (45)$$

$$Q_k = \frac{A_{ok}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (46)$$

v_{ki} représente le nombre de groupes de type k dans la molécule i , R_k la contribution du groupe au volume et Q_k la contribution du groupe à la surface. V_{ok} et A_{ok} sont respectivement les groupes de volume et de surface publiés par Bondi (1968).

La partie résiduelle de la méthode UNIFAC s'écrit selon l'équation (36) et le coefficient d'activité γ_k est calculé de la manière suivante :

$$\ln \gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (47)$$

avec :

$$\Theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \quad (48)$$

et :

$$\Psi_{mn} = \exp \left[- \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (49)$$

Θ_m est la fraction surfacique du groupe m , x_m sa fraction molaire dans le mélange, U_{mn} l'énergie d'interaction entre les groupes m et n et a_{mn} la contribution de groupe - interaction, qui doit être évaluée à partir de données expérimentales d'équilibre de phase.

L'équation (47) est également valable pour le calcul de γ_{ki} . Les paramètres R_k , Q_k et a_{mn} sont fournis par Hansen *et al.* (1991). Des comparaisons entre des valeurs expérimentales et des valeurs estimées par la méthode UNIFAC ont été effectuées et ont montré que, dans la plupart des cas, les erreurs relatives sont inférieures à 20%.

Depuis, le modèle a régulièrement été développé et la matrice des paramètres d'interaction s'est considérablement étendue. Outre ces extensions, plusieurs variantes de la méthode ont été proposées : Larsen *et al.* (1987), Weidlich et Gmehling (1987), Gmehling *et al.* (1993) et Lohmann et Gmehling (2001). Ces derniers ont modifié le terme combinatoire et précisé la variation des paramètres avec la température grâce à la prise en compte de chaleurs de mélange.

Les méthodes ASOG et UNIFAC sont assez proches. Cependant, la technique la plus utilisée actuellement est UNIFAC en raison, notamment, de la publication d'un plus grand nombre de groupes.

c. Travaux de Jaubert et al.

Jaubert et ses collaborateurs (Jaubert et Mutelet 2004, Jaubert et al. 2005, Vitu et al. 2006, 2008a-b, Privat et al. 2008a-b) ont entrepris le développement d'une méthode de contributions de groupes pour l'évaluation des paramètres binaires d'interaction k_{ij} utilisés pour l'extension aux mélanges de l'équation d'état PR78 de Peng-Robinson :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (50)$$

où les paramètres a et b sont obtenus dans le cas d'un mélange de N constituants par :

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}(T))$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i \quad (51)$$

à partir des paramètres de corps pur :

$$a_i = 0,457235529 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2$$

$$b_i = 0,0777960739 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (52)$$

Le terme m_i est lui-même dépendant du facteur acentrique de chaque constituant ω_i :

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \text{ si } \omega_i \leq 0,491 \quad (53)$$

$$m_i = 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3 \text{ si } \omega_i > 0,491 \quad (54)$$

Jaubert et al. déterminent de façon prédictive le coefficient binaire k_{ij} à l'aide de la relation :

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \left[\sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{298,15}{T} \right)^{\left(\frac{B_{kl}-1}{A_{kl}} \right)} \right] - \left(\frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j} \right)}{2 \frac{\sqrt{a_i(T) a_j(T)}}{b_i b_j}} \quad (55)$$

N_g est le nombre de groupes utilisés pour représenter le système, α_{ik} est le nombre d'occurrences du groupe k dans la molécule i divisé par le nombre total de groupes présents dans la même molécule. Les contributions binaires A_{kl} et B_{kl} se réfèrent à deux groupes différents k et l ($A_{kl} = A_{lk}$, $A_{kk} = 0$; $B_{kl} = B_{lk}$, $B_{kk} = 0$). Les couples de contributions (A_{kl} , B_{kl}) ont été déterminés pour les groupes ou molécules suivants : CH₃, CH₂, CH, C, CH₄, C₂H₆, CH aromatique, C aromatique, C partagé par deux noyaux aromatiques, CH₂ cyclique, CH cyclique, C cyclique, CO₂, N₂, H₂S et SH. La méthode a permis de prédire les ELV de nombreux systèmes dans des domaines variés.

I-2-3 La méthode de Benson et ses extensions

I-2-3-1 La méthode de Benson pour la prédiction des propriétés de gaz parfaits

La méthode de Benson utilise des contributions de groupes de deuxième ordre. Les relations suivantes permettent d'estimer des enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298,15 K, des capacités calorifiques, des entropies standard à 298,15 K et des enthalpies libres standard de formation en phase gazeuse à 298,15 K :

$$\Delta_f H_g^0 = \sum_k N_k (hf_k) \quad (56)$$

$$c_p = \sum_k N_k (cp_k) \quad (57)$$

$$S^0 = \sum_k N_k (s_k) + S_s^0 \quad (58)$$

$$\Delta_f G_g^0 = \Delta_f H_g^0 - 298,15 \times (S^0 - S_{el}^0) \quad (59)$$

avec :

$$S_s^0 = R \ln(N_{oi}) - R \ln(N_{ts}) \quad (60)$$

$$S_{el}^0 = \sum_e N_e (S_e^0) \quad (61)$$

N_k est le nombre de groupes de type k dans la molécule. hf_k , cp_k et s_k sont, respectivement, les contributions du groupe k à l'enthalpie standard de formation, la capacité calorifique et l'entropie de la molécule dans l'état de gaz parfait. S_s^0 représente l'entropie standard de symétrie de la molécule, N_{oi} le nombre d'isomères optiques qu'elle admet et N_{ts} son nombre de symétrie total. S_{el}^0 est l'entropie absolue des éléments formant la molécule à la température T et sous la pression standard ($p^0 = 101325$ Pa) et S_e^0 l'entropie absolue des éléments contenus dans la molécule à T et p^0 .

La méthode de Benson présente un domaine d'application assez étendu, qui comprend, outre les éléments C, H, O, N, S et P, les halogènes (X), des métaux (Al, Ge, Pb,...), des métaux de transition (Ti, V, Cr, Fe,...), et des alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Mg,...).

a. Définition des groupes et pseudo-éléments

Un groupe de Benson est constitué d'un élément central de valence strictement supérieur à un et de l'ensemble des liaisons chimiques qu'il forme avec ses voisins. La prise en compte des liaisons multiples conduit à définir la notion de « pseudo-élément ». Ainsi par exemple, le groupement carbonyle n'est pas représenté comme un atome de carbone doublement lié à un atome d'oxygène, ce qui conduirait à différencier deux groupes. On considère le groupement CO comme une entité indivisible, ou pseudo-élément, de valence 2. Chaque atome entrant dans une liaison multiple et auquel il reste au moins une valence libre est donc représenté par un pseudo élément (cf. Figure 1) La multiplication des pseudo-éléments accroît fortement le nombre des combinaisons possibles, et donc le nombre de groupes à considérer.

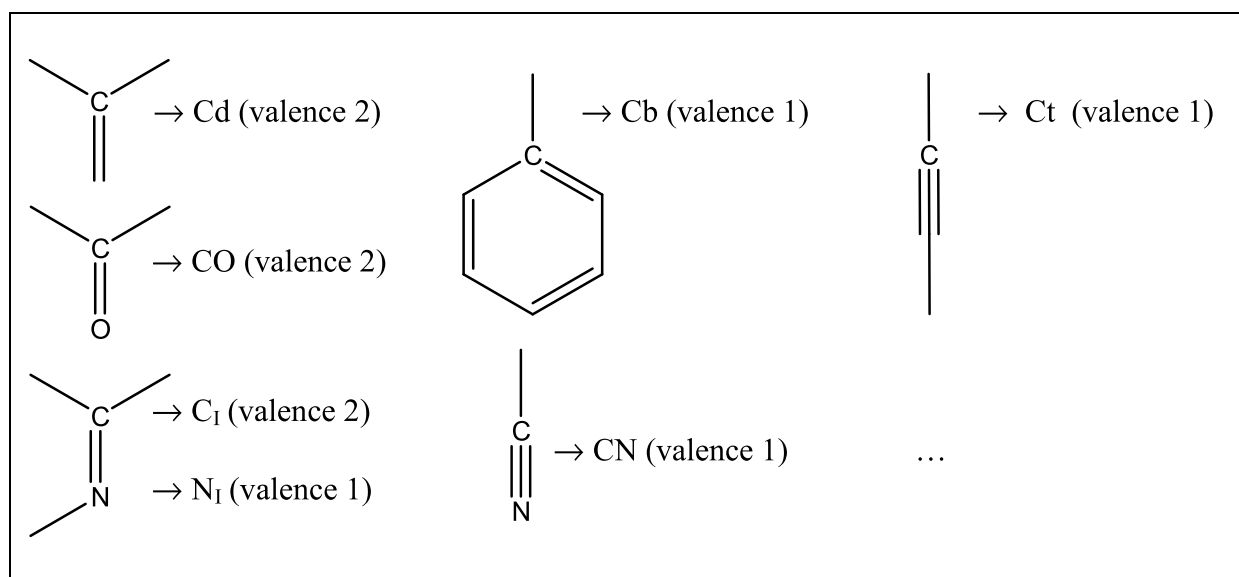


Figure 1 : exemples de pseudo-éléments définis dans la méthode de Benson.

b. Corrections de structure et interactions à longue distance

La méthode de Benson fait appel, outre les groupes proprement dits, à diverses contributions liées à la structure moléculaire. Ces corrections de structure sont présentes pour rendre compte de phénomènes à longue distance ayant un effet non négligeable sur l'énergie des molécules, comme les énergies de tension des cycles, les interactions stériques (interaction gauche) ou encore les énergies d'attraction / répulsion entre groupements au travers d'un noyau aromatique.

I-2-3-2 Extensions de la méthode de Benson aux états condensés

Cette méthode est connue pour être la plus précise des méthodes de contributions de groupes utilisées en thermochimie. Elle permet l'estimation des enthalpies molaires standard de formation et des entropies à 298,15 K, ainsi que des capacités calorifiques à différentes températures de l'ambiante à 1500 K. Mais, telle que Benson l'a développée, elle ne s'applique qu'aux composés à l'état de gaz parfaits. Plusieurs extensions de la méthode de Benson ont été proposées dans le but de l'appliquer à la prédiction des propriétés de phases condensées.

a. Méthode de Domalski et Hearing

Domalski et Hearing (1993) ont publié une étude portant sur 1 512 molécules contenant les éléments carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre, halogènes, dans les trois états. La liste des composés étudiés ne prétend pas être exhaustive. L'objectif essentiel de cette étude est de démontrer l'applicabilité de la méthode de Benson à la phase condensée. Concernant la phase cristalline, 57 composés C_xH_y , 140 composés $C_xH_yO_z$, et 147 composés $C_xH_yN_wO_z$ ont permis d'établir l'ensemble des contributions de groupes de Benson C-H, C-H-O et C-H-O-N pour la prédiction d'enthalpies standard de formation, soit 344 molécules au total.

La différence essentielle de cette technique par rapport à la méthode introduite par Benson est le traitement des interactions répulsives engendrées par les atomes d'hydrogène des groupes méthyles liés à des carbones tertiaires ou quaternaires. Une contribution de groupe est attribuée aux molécules présentant ces atomes de carbone. Par exemple, le 2-méthylbutane requiert 2 corrections de ce type tandis que le 3-éthylpentane n'en nécessite pas. Cette approche remplace celle de Benson vis-à-vis des interactions gauche.

L'étude comparative des valeurs mesurées et calculées, dans les trois phases, d'enthalpies de formation, de capacités calorifiques et d'entropies est présentée. Les estimations effectuées sur les trois phases ont montré que 67% des écarts entre les enthalpies de formation issues de la littérature et celles qui ont été calculées étaient inférieurs à 4 kJ.mol⁻¹. 16% d'entre eux étaient compris entre 4 et 8 kJ.mol⁻¹, et les 17% restant étaient supérieurs à 8 kJ.mol⁻¹.

b. Méthode de Cohen

En 1996, Cohen a entrepris une étude afin d'évaluer ou de réviser les valeurs de contributions de groupes nécessaires à la prédiction d'enthalpie standard de formation de molécules organiques hydrocarbonées et oxygénées, dans les trois phases. Une base de données relatives aux enthalpies de formation a été mise à jour. Comme la méthode d'évaluation est appliquée étape par étape, si les contributions de groupes relatives aux alcanes sont déterminées à partir d'une banque de données actualisée, alors ceci a des conséquences sur pratiquement toutes les autres valeurs de contributions. Ces dernières doivent, par conséquent, être ré-estimées. On notera que l'auteur n'a pas utilisé le nouveau traitement préconisé par Domalski et Hearing (1993) quant aux alcanes substitués.

En ce qui concerne la phase solide, Cohen a étudié 143 molécules C_xH_y et 438 molécules C_xH_yO_z, soit 581 composés en tout. Il a été montré que l'erreur moyenne observée dans 92% des cas était de 9,1 kJ.mol⁻¹. De nombreuses valeurs de contributions de groupes ont pu être déterminées, mais cette étude ne s'intéresse pas aux composés contenant de l'azote.

c. Prédiction des enthalpies de vaporisation.

Ducros *et al.* (1980, 1981, 1982, 1984) ont étendu la méthode de Benson à l'estimation des enthalpies de vaporisation de différents composés organiques liquides. L'enthalpie de vaporisation à 298,15 K est simplement représentée comme une somme de contributions de groupes de Benson. Les résultats obtenus sur une grande variété de composés sont satisfaisants mais la méthode ne permet pas de rendre compte de l'effet de la température, ce qui conduit à des erreurs importantes pour des substances ayant une température critique basse. Afin de pallier cette lacune, Dalmazzone *et al.* ont repris les groupes de Benson pour estimer les températures critiques et les enthalpies de vaporisation de composés contenant des atomes de C, H, O, N, S, Cl, et Br à toute température. Chacune de ces deux grandeurs est représentée par une expression à deux paramètres :

$$T_c = 5,926A \times (0,5503 \ln B + 0,6B^2)^{-1} \quad (62)$$

$$\Delta H_{vap} = \alpha(1 - T_r) \sqrt{\beta - \beta_r T_r + \beta_r T_r^2} \quad (63)$$

Les paramètres sont eux-mêmes obtenus comme la somme des contributions des groupes de Benson constituant la molécule ($A = \sum_i N_i A_i$; $B = \sum_i N_i B_i$; $\alpha = \sum_i N_i \alpha_i$; $\beta = \sum_i N_i \beta_i$) où N_i est le nombre de groupes i dans la molécule, A_i , B_i , α_i et β_i les contributions de groupes.

Les enthalpies de vaporisation de 389 molécules organiques ont permis de déterminer un ensemble des contributions de groupes. Une comparaison des résultats d'estimation obtenus sur les températures critiques a été réalisée avec les méthodes de Joback (1987) et de Constantinou et Gani (1994). L'écart moyen entre les valeurs expérimentales et prédites est de 5,6 K, bien meilleur que celui des méthodes concurrentes. De même, les enthalpies de vaporisation prédites à 298,15 K et à la température normale d'ébullition montrent une amélioration de la précision d'un facteur 2 pour la nouvelle méthode en comparaison de la méthode de Basařová et Svoboda (1995).

d. Méthode de Salmon

Anna Salmon (2006) a réalisé un travail sur la prédiction des enthalpies de formation dans l'état solide à partir de contributions de groupes de Benson. Le contexte de ce travail était celui de l'ingénierie des matériaux énergétiques, un domaine dans laquelle la prédictivité est un impératif essentiel. La précision recherchée dans ce type d'application est de l'ordre de 0,5 mégajoule par kilogramme.

Deux approches ont été testées : une approche indirecte, reposant sur une méthode prédictive des enthalpies de sublimation en complément de la méthode classique de Benson pour la prédiction des enthalpies de formation à l'état gazeux et une approche directe, consistant à prédire directement les enthalpies de formation à l'état solide.

La méthode directe a été appliquée aux composés des éléments C, H, O et N (Salmon et Dalmazzone 2006, 2007) et abondamment comparée aux méthodes concurrentes existantes, qu'elles soient de type empirique ou basées sur le calcul ab initio. Le Tableau 4 présente le résultat global obtenu sur près d'un millier de composés.

| Unité | Ecart moyen | Ecart type |
|----------------------|-------------|------------|
| kJ.mol^{-1} | 17,9 | 38,9 |
| J.g^{-1} | 105,5 | 263,5 |

Tableau 4 : écart moyen et écart type obtenus sur la représentation des enthalpies standard de formation en phase solide de 965 molécules organiques par la méthode de Salmon (2006).

I-3 Les méthodes de calcul thermochimique ab initio

Bien que généralement très satisfaisantes, les méthodes de contributions de groupes sont handicapées par le caractère limité de leur domaine d'application et par le très grand nombre de données expérimentales nécessaires à leur développement. Par ailleurs, ces méthodes peuvent aujourd'hui paraître dépassées, en raison du faible niveau de théorie qu'elles mettent en œuvre, face aux méthodes plus modernes reposant sur des calculs de simulation moléculaire.

La mécanique moléculaire, qui repose sur une application de la mécanique newtonienne classique aux édifices moléculaires, représentés comme des assemblages de masses liées par des ressorts, est une méthode demandant de faibles ressources en calcul (Burkert et Allinger 1982). Elle est de ce fait bien adaptée au traitement de très grosses molécules (Mac Kerell 2004). Cependant, les calculs d'énergies moléculaires réalisés par cette méthode, qui ne prend pas en compte la nature réelle de la liaison chimique, ne sont pas suffisamment précis pour une exploitation en thermochimie.

C'est avec le développement massif des ordinateurs que le calcul quantique ab initio, c'est-à-dire sans aucun recours à l'empirisme, a vu se généraliser son domaine d'application vers des molécules de plus en plus importantes. Parallèlement, le raffinement des méthodes de calcul a permis de fournir des résultats de plus en plus fiables, laissant entrevoir la possibilité d'approcher avec une précision acceptable les propriétés thermochimiques de molécules de taille suffisante pour présenter un intérêt dans des applications industrielles. Les avantages attendus des méthodes ab initio sont nombreux. En théorie, leur domaine d'application est en effet sans limite, leur prédictivité totale et leur précision extrême. Même si la réalité doit être nuancée, les méthodes quantiques ab initio sont devenues en quelques années un des outils majeurs du thermochimiste.

Dans ce qui suit, nous présentons de manière aussi brève que possible les principes et la mise en œuvre du calcul ab initio, pour nous concentrer sur les performances de ces méthodes appliquées aux calculs de données thermochimiques. Les informations retranscrites sont issues des ouvrages de Hehre et al. (1985) pour les aspects théoriques et de Foresman et Frisch (1996) pour ce qui concerne la mise en œuvre des calculs. Même si les principes énoncés sont universels, on s'intéressera uniquement pour ce qui concerne la mise en œuvre au logiciel GaussianTM, qui nous a servi pour nos propres calculs.

I-3-1 Bases du calcul quantique ab initio

Le principe d'une correspondance entre la nature ondulatoire et la nature corpusculaire de la matière (et de la lumière) ont été formulés à la suite des travaux de Albert Einstein, Louis de Broglie et bien d'autres. Il en résulte que toute particule en mouvement est associée à une onde dont la propagation est décrite par une fonction d'onde Ψ , elle-même résultant d'une composante spatiale ψ et d'une composante temporelle τ :

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \tau(t) \quad (64)$$

Une molécule aura une fonction d'onde moléculaire résultant de la somme des fonctions d'onde associées aux particules qui la composent. On s'intéresse à des configurations stables, correspondant à des états stationnaires. C'est pourquoi seule la composante spatiale de la

fonction d'onde moléculaire ψ^{mol} sera prise en considération, la composante temporelle étant ignorée. L'équation de Schrödinger exprime la correspondance existant entre une configuration géométrique particulière d'une molécule et l'énergie de cette configuration :

$$H^{mol} \psi^{mol}(x, y, z) = E \psi^{mol}(x, y, z) \quad (65)$$

Dans cette équation aux valeurs propres, le hamiltonien moléculaire H^{mol} est la somme d'un terme d'énergie cinétique T et un terme d'énergie potentielle V :

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (66)$$

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_j \sum_I \overset{\text{noyau-électron}}{\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{Ij}}} + \sum_i \sum_{j<i} \overset{\text{électron-électron}}{\frac{e^2}{\Delta r_{ij}}} + \sum_I \sum_{J<I} \overset{\text{noyau-noyau}}{\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}}} \right) \quad (67)$$

L'expression du terme d'énergie potentielle fait donc apparaître trois contributions liées aux interactions entre les électrons, entre les noyaux et entre chaque électron et chacun des noyaux qui constituent la molécule.

Chaque valeur propre solution de l'équation de Schrödinger représente un niveau d'énergie auquel correspond une fonction d'onde ψ^{mol} . Le produit $\psi \psi^*$ décrit la densité de probabilité de présence des particules en tout point de l'espace. Par conséquent, l'équation de Schrödinger exprime une relation entre le niveau d'énergie d'une molécule et sa configuration spatiale. Il existe différentes conformations géométriques possibles pour une molécule correspondant à des niveaux d'énergie discrets, la conformation stable correspondant au niveau de plus basse énergie. Le calcul ab initio des propriétés thermochimiques passe donc généralement par une optimisation géométrique, destinée à rechercher la conformation de plus basse énergie.

I-3-2 Mise en œuvre numérique - Approximations

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement en dehors de cas extrêmement simples (H_2^+). Sa résolution numérique passe par des approximations décrites ci-dessous.

I-3-2-1 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation consiste à séparer le hamiltonien moléculaire en une composante électronique et une composante nucléaire. Cette simplification est justifiée par la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux, qui permet de considérer les électrons comme se déplaçant à grande vitesse dans le champ de potentiel invariable créé par les noyaux. La résolution séparée des mouvements nucléaire et électronique donne alors accès à deux types d'énergie qui seront utilisées pour les calculs de thermochimie. La résolution de la composante électronique donnera l'énergie de configuration électronique, qui renferme la plus grande partie de l'énergie d'une molécule dont, en particulier, l'énergie résultant des liaisons chimiques. La résolution de la composante nucléaire donnera accès aux énergies thermiques, liées aux mouvements de translation, de rotation et de vibrations des noyaux atomiques.

I-3-2-2 Orbitales moléculaires

La fonction d'onde ψ^{elec} est décomposée en une série de fonctions appelées orbitales moléculaires (OM), résultant de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA). Les OA sont elles mêmes construites à partir de fonctions prédéfinies facilement manipulables dans les calculs numériques (dérivables, intégrables) :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (68)$$

$c_{i\mu}$ sont les coefficients d'expansions, χ_{μ} les fonctions de base elles-mêmes construites par combinaison linéaires de fonctions gaussiennes :

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (69)$$

avec : $g_p(\alpha, r) = cx^n y^m z^l \exp(-\alpha r^2)$ où l, m et n sont des entiers ≥ 0 qui représentent l'orientation géométrique de la fonction de base dans les trois directions de l'espace, α est l'extension radiale, liée à la taille de l'orbitale, r le module du vecteur (x, y, z) et c un coefficient de normalisation.

Les principaux jeux de fonctions de base disponibles dans la version 3.0 du logiciel GaussianTM sont listés ci-dessous par ordre croissant de complexité.

a. Jeu de base minimal

Les OA sont construites à partir de fonctions de base de dimension fixe :

H : 1s (symétrie sphérique : $l = m = n = 0$)

C, O, N... : 1s, 2s, 2p_x ($n = 1, l = m = 0$), 2p_y ($m = 1, l = n = 0$), 2p_z ($l = 1, m = n = 0$)

Exemple :

- STO-3G (« Slater-type orbitals », 3 primitives gaussiennes)

b. Jeu de base étendu

Les orbitales sont construites à partir de fonctions de base de plusieurs tailles afin de rendre compte de l'influence de l'environnement électronique sur l'étendu spatiale des OM.

Exemples :

- 6-31G : 2 tailles de primitives
- 6-311G : 3 tailles de primitives

c. Jeu de base polarisé

Afin de rendre compte de l'effet d'un champ de polarisation, des fonctions additionnelles autorisent la déformation des OM par rapport à la symétrie de base des orbitales atomiques.

Exemples :

- 6-31G(d) équivaut au jeu de basse 6-31G auquel des fonctions de symétrie d ont été ajoutées pour les atomes lourds (différents de H)

- 6-31G(d,p) équivaut à 6-31G(d) avec des fonctions de symétrie p pour H

d. Fonctions diffuses

Des fonctions sont ajoutées pour prendre en compte les systèmes possédant des électrons éloignés du noyau.

Exemples :

- 6-31+G(d) \equiv 6-31G(d) + fonction diffuse sur les atomes lourds
- 6-31++G(d) \equiv 6-31+G(d) + fonction diffuse sur l'hydrogène également

e) Jeux de base à haut moment angulaire

Ces jeux de base utilisent des fonctions de polarisation multiple.

Exemple :

- 6-311++G(3df,3pd) \equiv 6-311G avec fonction diffuse sur H et les atomes lourds, 3 fonctions de polarisation d et une f sur les atomes lourds, 3 fonctions de polarisation p et une d sur H

f) Jeux de base spécifiques

Certains jeu de base, développés spécialement pour les atomes très lourds, sont hors de notre domaine d'intérêt.

I-3-2-3 Niveaux de théorie

Différentes théories, correspondant à différents niveaux d'approximation des interactions entre particules, ont été développées afin de permettre une application numérique des calculs quantiques. Comme on l'a déjà dit, les méthodes semi-empiriques utilisent des paramètres dérivés de données expérimentales ; elles sont trop imprécises pour des calculs de thermochimie. Parmi les théories *ab initio*, c'est-à-dire ne faisant appel à aucune donnée expérimentale, on distingue trois niveaux d'approximation brièvement décrits ci-dessous.

a. Théorie de Hartree-Fock

Egalement appelée théorie du champ auto consistant (Self Consistent Field, SCF), la théorie de Hartree-Fock considère que chaque électron « voit » un champ moyen résultant du nuage électronique global et ne prend pas en compte les interactions entre électrons appariés dans une même orbitale moléculaire. Cette théorie peu coûteuse en ressources calcul est utile pour fournir rapidement une solution approchée dans le cas d'un calcul d'optimisation géométrique ou pour déterminer les modes vibratoires d'une molécule. Le calcul des énergies en revanche reste trop imprécis pour une exploitation satisfaisante en thermochimie.

b. Théories de corrélation d'interaction électronique

Différentes théories ont été développées pour palier les insuffisances de la théorie de Hartree-Fock :

- Théorie des perturbations de Møller-Plesset : MP2, MP3, MP4, MP5
- Théories du « Coupled Cluster » : CCD, CCSD, CCSD(T)
- Théories d'interaction de configuration quadratique : QCISD, QCISD(T), QCISD(TQ)

Ces théories très avancées sont à la base de plusieurs méthodes développées pour prédire les grandeurs thermochimiques avec une grande précision, comme les méthodes composites G1, G2 (Nicolaidis et al. 1996) ou G3 disponibles dans GaussianTM. Elles sont cependant très exigeantes en ressources calcul et sont donc réservées à des molécules de petite taille.

c. Théorie de fonctionnelle de la densité

Cette théorie (Density Functional Theory, DFT) prend en compte les énergies d'interactions via des fonctionnelles¹ de la densité électronique. Elles permettent une amélioration sensible de la précision par rapport à la théorie SCF. Les différentes fonctionnelles proposées pour représenter les interactions de configurations peuvent se classer en deux catégories :

- i) Les fonctionnelles locales modélisent les interactions via une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(x, y, z)$. Exemples : Slater, Xa, VWN.
- ii) Les fonctionnelles non locales, « gradient corrected » en anglais, font intervenir non seulement la densité électronique ρ mais également son gradient $\nabla\rho$. Exemples : BLYP (Becke – Lee, Yang, Parr), PW91 (Perdew – Wang, 1991).

L'avantage de la théorie DFT est de permettre un calcul à un coût bien moindre que les méthodes de corrélation d'interaction électroniques tout en donnant des résultats de bonne précision. C'est pourquoi cette théorie s'est imposée pour les calculs sur des molécules dont la taille peut aller jusqu'à plusieurs dizaines d'atomes lourds.

Les méthodes hybrides développées par Becke, qui utilisent une combinaison de la théorie de Hartree-Fock et de la théorie DFT associée à une fonctionnelle non-locale, représentent actuellement l'état le plus avancé de cette théorie. On retiendra que la théorie B3LYP (théorie hybride de Becke à trois paramètres associée à la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr) est la plus utilisée pour réaliser des calculs thermochimiques sur des molécules d'intérêt industriel.

I-3-2-4 Choix d'un modèle chimique et performances

Avant toute utilisation d'un logiciel de calcul quantique, il convient donc de choisir le niveau de théorie auquel on veut effectuer le calcul ainsi qu'un jeu de fonctions de base pour la construction des orbitales moléculaires. Cette association d'une théorie et d'un jeu de base constitue ce qu'on appelle le modèle chimique. De ce choix dépend la performance des calculs, que ce soit en terme de précision, de temps CPU ou de ressource mémoire exigée.

Le Tableau 5 montre schématiquement la progression des méthodes ab initio, depuis la théorie SCF associée à un jeu de base minimal, jusqu'aux modèles chimiques les plus sophistiqués. Dans l'idéal, cette progression permet d'approcher de plus en plus près d'une résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger. Dans la pratique, on est rapidement confronté aux limites imposées par la puissance des ordinateurs, même si les progrès en ce domaine sont rapides. C'est pourquoi les modèles chimiques les plus sophistiqués ne s'appliquent qu'à des molécules de taille réduite et au prix de temps de calcul qui peuvent devenir prohibitifs. A noter que les théories DFT n'apparaissent pas dans le Tableau 5.

¹ Une fonctionnelle est une fonction de fonction

| | | | | | | | |
|---------------|--------------------------------|-----------|-----|-----|-----|-------|-------------|
| | Interaction de configuration → | | | | | | |
| Jeu de base ↓ | | HF | MP2 | MP3 | MP4 | QCISD | Full CI |
| | Minimal | | | | | | |
| | Etendu | | | | | | |
| | Polarisé | | | | | | ... |
| | Diffus | | | | | | |
| | Haut moment angulaire | | | | | | |
| | ... | | | | | | ... |
| | ∞ | Limite HF | | | | | Schrödinger |

Tableau 5 : performance des modèles chimiques (Foresman et Frisch 1996).

Le Tableau 6 présente les performances obtenues avec différentes méthodes pour 125 calculs thermochimiques sur un jeu de molécules sélectionnées : 55 énergies d'atomisation, 38 potentiels d'ionisation, 25 affinités électroniques et 7 affinités protoniques. La première colonne décrit les méthodes sous la forme : théorie1/jeu_de_base1 // théorie2/jeu_de_base2. théorie1/jeu_de_base1 représente le modèle chimique qui a servi à réaliser le calcul final d'énergie. théorie2/jeu_de_base2, d'un niveau inférieur ou égal au premier, est celui qui a été employé pour l'optimisation géométrique. G1 et G2 sont deux méthodes composites comportant de nombreuses étapes et spécialement conçues pour les calculs thermochimiques de haute précision, mais qui ne s'appliquent qu'à des molécules de petite taille.

| Modèle chimique | Ecart absolu moyen / kcal.mol ⁻¹ | Ecart type / kcal.mol ⁻¹ |
|---|---|-------------------------------------|
| G2 | 1,2 | 0,9 |
| G1 | 1,6 | 1,4 |
| B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p) // B3LYP/6-31G(d) | 2,7 | 2,6 |
| B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-311+G(2d,p) | 3,1 | 3,0 |
| B3LYP/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 3,2 | 3,0 |
| B3LYP/6-311+G(2d,p) // HF/3-21G(d) | 3,2 | 3,0 |
| BLYP/6-31+G(d,p) // BLYP/6-31+G(d,p) | 3,9 | 3,2 |
| BLYP/6-311+G(2d,p) // BLYP/6-311+G(2d,p) | 3,9 | 3,2 |
| B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31+G(d,p) | 3,9 | 4,2 |
| B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 4,0 | 4,2 |
| B3LYP/6-31G(d) // B3LYP/6-31G(d) | 7,9 | 9,5 |
| B3LYP/6-31G(d) // HF/3-21G(d) | 8,0 | 9,4 |
| MP2/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-31G(d) | 8,9 | 7,8 |
| MP2/6-311+G(2d,p) // MP2/6-311+G(2d,p) | 8,9 | 7,8 |

Tableau 6 : performances des calculs thermochimiques ab initio réalisées à l'aide de Gaussian avec différents modèles chimiques (Foresman et Frisch 1996).

I-3-3 Obtention des propriétés thermochimiques standard à l'état gazeux

I-3-3-1 Etats de référence et ordres de grandeur

La difficulté d'obtenir des données thermochimiques précises à partir de calculs ab initio provient de ce que les deux s'expriment par rapport à des états de référence situés à des niveaux d'énergie extrêmement différents.

L'état de référence utilisé en thermochimie prend les éléments constitutifs des composés dans un état moléculaire stable (H_2 , O_2 , C_{graphite} ...), à la pression standard $p^0 = 101325 \text{ Pa}$ et à la température T (en général $298,15 \text{ K}$ par convention). La donnée recherchée est l'enthalpie standard de formation, correspondant à l'enthalpie de la réaction de formation du composé à partir de cet état de référence, à la pression standard et à la même température. Les enthalpies de formation peuvent être de quelques centaines à quelques milliers de kilojoules par mole, en positif ou en négatif.

L'état de référence ab initio est constitué des noyaux atomiques et des électrons séparés, sous pression nulle et à la température de 0 K . L'énergie de formation ab initio, énergie de formation du composé isolé sous pression nulle et à 0 K à partir des particules isolées à l'infini, s'exprime en Hartree² par molécule ($1 \text{ Hartree par molécule} \equiv 2625,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Elle est toujours négative et peut atteindre plusieurs milliers de Hartree par molécules, soit plusieurs millions de kilojoules par mole.

La conversion de l'énergie calculée ab initio en énergie (ou enthalpie) standard passe par deux étapes.

La première étape, qui est réalisée par le logiciel GaussianTM à la suite du calcul quantique, consiste à ramener l'énergie de configuration électronique au zéro absolu E^0 à une énergie moléculaire à la température T (généralement de $298,15 \text{ K}$). Le logiciel calcule pour cela les fréquences ν_i des différents modes de vibration de la molécule afin de déterminer son énergie de vibration (énergie au point zéro, ZPE) :

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_i h \nu_i \quad (70)$$

Il détermine ensuite les degrés de liberté de la molécule et évalue son énergie thermique à la température T . La somme de l'énergie électronique, de l'énergie au point zéro et de l'énergie thermique représente l'énergie interne de la molécule, qui peut être convertie en enthalpie en ajoutant le terme kT :

$$H^{Al} = E^0 + ZPE + E^{th} + kT \quad (71)$$

La seconde étape consiste à passer de l'état de référence ab initio à l'état de référence thermochimique et doit être réalisée séparément.

² 1 hartree = $4,3597482 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

I-3-3-2 Changement d'état de référence

Il s'agit de soustraire de l'enthalpie obtenue ab initio pour la molécule étudiée l'enthalpie obtenue de manière équivalente pour ses constituants élémentaires, puis de rajouter le terme permettant de passer d'un état de référence monoatomique à un état de référence moléculaire. La façon la plus immédiate de procéder est de passer par un cycle d'atomisation tel que celui qui est représenté sur la Figure 2 avec le dioxyde de carbone comme exemple. Bien entendu, les enthalpies doivent être exprimées dans la même unité. Comme évoqué plus haut, les enthalpies ab initio sont de l'ordre de 1000 fois plus élevées que les enthalpies standard.

En généralisant ce schéma, on obtient la relation de conversion entre l'enthalpie ab initio de la molécule $H^{AI}(mol)$ et son enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0(mol)$:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0(mol) &= H^{AI}(mol) - \sum_i \nu_i (H_i^{AI} - \Delta_f H_i^0) \\ &= H^{AI}(mol) - \sum_i \nu_i c_i\end{aligned}\quad (72)$$

où H_i^{AI} représente l'enthalpie ab initio de l'élément i , $\Delta_f H_i^0$ son enthalpie standard de formation à l'état de gaz parfait monoatomique et ν_i les coefficients stœchiométriques.

Il faut donc dans un premier temps construire une base de paramètres atomiques c_i :

$$c_i = H_i^{AI} - \Delta_f H_i^0 \quad (73)$$

Ces derniers peuvent être déterminés à partir d'un calcul ab initio réalisé sur chaque élément pour obtenir les H_i^{AI} et en utilisant des données connues pour les enthalpies standard $\Delta_f H_i^0$. Dans ce cas il est essentiel d'utiliser strictement le même modèle chimique pour la constitution de la base des paramètres atomiques et pour les calculs sur les molécules.

Dans la pratique, la précision des prédictions est grandement améliorée en ajustant les paramètres c_i sur des données expérimentales de $\Delta_f H^0(mol)$, à condition de disposer d'un jeu de données de référence fiables. Cela revient à chercher le jeu de paramètres c_i qui minimise la fonction :

$$\sum_j \left[\Delta_f H_j^0 - \left(H_j^{AI} - \sum_i \nu_{ij} c_i \right) \right]^2 \quad (74)$$

L'indice j se rapporte ici aux molécules de référence. Là encore, tous les calculs ab initio doivent être réalisés en utilisant la même théorie que celle qui a permis de calculer les H^{AI} des molécules de référence.

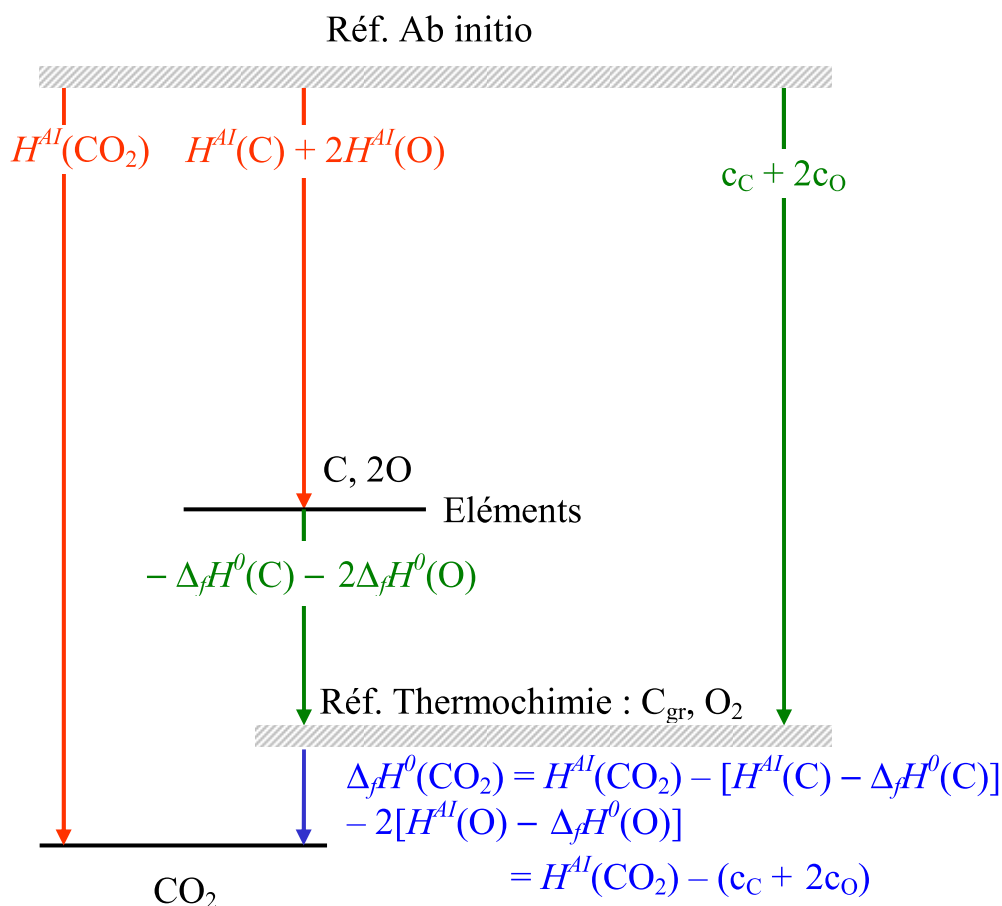


Figure 2 : représentation des niveaux d'énergie correspondant aux différents états de référence.

I-3-3-3 Travaux de Catoire et Osmont

Les travaux réalisés pendant sa thèse par Osmont (2007a) et qui ont été suivis par de nombreuses publications (Osmont et al. 2007b-d, 2008a-b, 2009, Catoire et al. 2008), ont suivi le schéma détaillé ci-dessus. Osmont a en outre proposé de différencier les paramètres atomiques de certains éléments selon leur état d'hybridation ou leur degré d'oxydation. Par exemple, le soufre présent dans les sulfones est affecté d'un paramètre différent de celui calculé pour le soufre divalent. Ce raffinement de la méthode permet d'améliorer statistiquement la performance des prédictions en éliminant un biais systématique, au prix d'un petit nombre de paramètres supplémentaires.

Ces travaux ont démontré que le calcul prédictif des grandeurs thermochimiques de molécules de taille importante, pouvant dépasser 20 atomes (hors hydrogène), est possible avec une précision suffisante pour servir de données de base dans des calculs de cinétique réactionnelle. Les applications présentées sont nombreuses, allant des matériaux énergétiques à usage militaire à la combustion de la biomasse et des biocarburants.

I-3-3-4 Méthode mixte de De Tar

La méthode développée par DeTar (1999, 2001) pour l'estimation des enthalpies standard de formation en phase gazeuse combine le calcul *ab initio* et des contributions de groupes. La molécule étudiée est tout d'abord découpée en groupes de deuxième ordre. Les valeurs de contributions ont été déterminées pour les alcanes, cycloalcanes, alcènes, alcools, éthers, aldéhydes, cétones, acides et esters, à partir d'une banque d'enthalpies standard de formation mesurées expérimentalement (De Tar 1991a-d). Une valeur d'énergie, appelée enthalpie formelle de liaison (*FBE*), est ainsi calculée, comme avec toutes les autres méthodes de contribution de groupes :

$$FBE = \sum_i n_i c_i \quad (75)$$

L'enthalpie standard de formation en phase gazeuse est ensuite exprimée comme la somme de cette énergie formelle et de deux termes additionnels :

$$\Delta_f H_g^0 = FBE + FSE_0 + SM \quad (76)$$

*FSE*₀ représente l'enthalpie formelle stérique du conformère de plus basse énergie et *SM* le terme correctif tenant compte de la contribution à l'enthalpie des conformères autres que le conformère de plus basse énergie.

Les valeurs d'enthalpie *FSE* sont obtenues grâce aux relations suivantes :

$$FSE = 627,5 \times (E_{AI} - \sum_i n_i d_i) \quad (77)$$

$$FSE_{corrigée} = 627,5 \times [E_{AI} + ZPE + (H_{298} - H_0) - \sum_i n_i d'_i] \quad (78)$$

FSE est l'enthalpie formelle stérique "brute", *FSE*_{corrigée} l'enthalpie formelle stérique corrigée, *E*_{AI} l'énergie *ab initio* de la molécule, *ZPE* l'énergie au point zéro, *n*_{*i*} le nombre de groupes de type *i* dans la molécule, *d*_{*i*} et *d'*_{*i*} les contributions du groupe *i*.

21 alcools et éthers ont été étudiés. Les deux modèles chimiques ayant abouti aux meilleurs résultats sont MP2/6-31+G(d,p)//6-31G(d,p) et MP2/6-311+G(2df,2p)//6-31G(d,p). Tous les deux tiennent compte de l'enthalpie formelle stérique corrigée *FSE*_{corrigée} (et non pas de l'enthalpie *FSE*). Un calcul de l'écart entre l'enthalpie standard de formation mesurée et calculée a été effectué pour l'ensemble des méthodes testées. Les écart-types obtenus sur ces résidus ont été comparés à l'écart-type calculé à partir des erreurs observées sur les valeurs expérimentales d'enthalpie de formation. Les résultats sont reportés dans le Tableau 7. A noter que les calculs effectués sur des composés contenant deux ou trois atomes d'oxygène liés à un même atome de carbone dans une molécule donnée (ex. : acétals et orthoacides) sont médiocres.

| Méthode | Ecart-type | Ecart maximum |
|-----------------------------------|------------|---------------|
| Erreurs expérimentales | 0,45 | 1,22 |
| MP2/6-31+G(d,p) // 6-31G(d,p) | 0,57 | 1,35 |
| MP2/6-311+G(2df,2p) // 6-31G(d,p) | 0,62 | 1,74 |

Tableau 7 : comparaison de l'écart-type calculé sur les erreurs expérimentales avec les écart-types calculés suite à l'application des deux méthodes les plus performantes.

I-3-4 Extension aux états condensés

I-3-4-1 Méthode de Politzer

Comme la plupart des méthodes prédictives, le calcul ab initio s'applique aux corps purs à l'état de gaz parfait. Politzer et al. (1997, 2005) ont développé une méthode permettant d'évaluer les enthalpies de changement d'état pour offrir un accès aux propriétés des états condensés. Cette méthode repose sur des corrélations entre les enthalpies de vaporisation ou de sublimation et la variance du potentiel électrostatique de surface des molécules. Ces corrélations s'expriment ainsi :

$$\Delta_{vap} H^0(298,15 \text{ K}) = a_v (A)^{1/2} + b_v (v \sigma_{tot}^2)^{1/2} - c_v \quad (79)$$

$$\Delta_{sub} H^0(298,15 \text{ K}) = a_s (A)^2 + b_s (v \sigma_{tot}^2)^{1/2} - c_s \quad (80)$$

Dans ces expressions, a_v , b_v et c_v (respectivement, a_s , b_s et c_s) sont trois paramètres ajustés à partir de données expérimentales d'enthalpies de vaporisation (respectivement, sublimation). A représente l'aire de la molécule. Comme cette notion n'a pas de sens physique, Politzer et al. la représentent par l'aire d'une surface sensée renfermer la quasi-totalité de la densité électronique de la molécule. La surface retenue est l'iso-densité électronique $10^{-3} \text{ e.bohr}^{-3}$.³ σ_{tot} est la variance totale du potentiel électrostatique sur la surface A et v est un bilan réalisé sur les portions de surface de potentiel négatif et de potentiel positif. On commence par séparer l'aire de la surface iso-densité en portions de potentiel positif (S^+) et portions de potentiel négatif (S^-) afin de calculer l'aire des deux sous-surfaces :

$$\begin{aligned} A^+ &= \oint\!\!\!\oint_{S^+} dS \\ A^- &= \oint\!\!\!\oint_{S^-} dS \end{aligned} \quad (81)$$

L'aire totale est donc donnée par : $A = A^+ + A^-$. On définit ensuite les potentiels moyens positif et négatif sur les deux portions de l'iso-densité :

$$\begin{aligned} \overline{V^+} &= \frac{1}{A^+} \oint\!\!\!\oint_{S^+} V dS \\ \overline{V^-} &= \frac{1}{A^-} \oint\!\!\!\oint_{S^-} V dS \end{aligned} \quad (82)$$

Ces potentiels moyens servent à déterminer les variances positive et négative :

$$\begin{aligned} \sigma_+^2 &= \frac{1}{A^+} \oint\!\!\!\oint_{S^+} (V - \overline{V^+})^2 dS \\ \sigma_-^2 &= \frac{1}{A^-} \oint\!\!\!\oint_{S^-} (V - \overline{V^-})^2 dS \end{aligned} \quad (83)$$

Finalement, les grandeurs σ_{tot} et v s'obtiennent par :

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2 \quad (84)$$

³ Rayon de Bohr : $a_0 = h^2/(4\pi^2 m_e e^2) = 0,52917725 \text{ \AA}$

$$v = \frac{\sigma_+^2 \sigma_-^2}{\sigma_{tot}^4} \quad (85)$$

Dans un premier article, Politzer et al. (1997) ont déterminé les paramètres de sublimation a_s , b_s et c_s . Les grandeurs A , σ_{tot}^2 et v ont été obtenues avec la théorie de Hartree-Fock associée à un jeu de fonctions de base simple (HF/STO-5G*). Plus récemment, la méthode a été étendue aux enthalpies de vaporisation (Politzer et al. 2005).

La mise en œuvre de cette méthode, qui n'est pas triviale, a été décrite par Osmont (2007a). Elle fait appel à une routine du logiciel GaussianTM qui permet de calculer la densité électronique et le potentiel autour d'une molécule dont la géométrie a été optimisée au préalable. Ces données sont fournies sous forme de fichiers contenant les valeurs calculées aux nœuds d'un maillage cubique. La surface iso-densité 10^{-3} e/bohr³ peut alors être repérée et découpée en éléments plans. Les potentiels moyens sur chaque élément de surface se déduisent du maillage de potentiel réalisé dans les mêmes conditions. Enfin, des sommations sur les éléments de surface donnent une bonne approximation des intégrales définissant les grandeurs A^\pm , V^\pm et σ_\pm^2 .

I-3-4-2 Méthode de Rice

Rice *et al.* (1999) se sont inspirés de la méthode de Politzer (1997) pour prédire les enthalpies de formation de composés énergétiques solides. La différence est le niveau de théorie retenu et la liste de molécules employées pour le paramétrage de la méthode. Le modèle chimique fait appel à la théorie DFT, employée avec la fonctionnelle hybride B3LYP et le jeu de base 6-31G(d).

Les paramètres atomiques c_i de l'équation (72), pour le calcul des enthalpies de formation à l'état gazeux, ont été déterminés pour le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote par ajustement au moindre carré sur des valeurs expérimentales de 35 composés énergétiques.

Les enthalpies de sublimation ont été calculées grâce à l'équation de Politzer *et al.* (Eq. 80). Les paramètres a_s , b_s et c_s sont, dans ce cas, respectivement égaux à $17,716324 \cdot 10^{-4}$ kJ.mol⁻¹.Å⁴, 10,7921196 kJ.mol⁻¹ et -28,1731343 kJ.mol⁻¹. Ils ont été établis grâce à un ajustement sur une liste de 36 valeurs expérimentales d'enthalpies de sublimation.

Les enthalpies standard de formation en phase solide de 44 molécules énergétiques ont ainsi pu être estimées et comparées aux valeurs expérimentales. Il apparaît que l'écart type obtenu est de 37,7 kJ.mol⁻¹ et que l'écart maximum est égal à 148,1 kJ.mol⁻¹.

I-3-4-3 Méthode de Mathieu et Simonetti

Mathieu et Simonetti (2002) ont proposé une approche dérivée de celles de Politzer et de Rice pour la prédiction des enthalpies de sublimation, en utilisant une équation modifiée afin de la rendre applicable à des composés de tailles très différentes :

$$\Delta H_{sub}^0 = \sum_k \sigma_k S_k + a v \sigma_{tot} + b \sqrt{\sum_{A,H} \frac{S_A S_H}{S}} \quad (86)$$

La contribution des interactions de Van der Waals est ici exprimée en terme de surface atomique S_k et de tension de surface σ_k . La contribution de la liaison hydrogène est présente

dans le dernier terme de l'équation. S représente la surface moléculaire totale, S_A se rapporte aux accepteurs de protons et S_H concerne les protons labiles. Les termes a et b ont été ajustés en deux étapes. Tout d'abord, le paramètre électrostatique a et les tensions de surface atomique σ_k ont été étalonnés grâce à une liste de 128 composés ne présentant aucune liaison hydrogène. Puis, le modèle appliqué à 64 molécules comportant des liaisons hydrogène a permis de déterminer le terme b .

Le modèle a été appliqué à la prédiction des enthalpies de formation à l'état solide de 34 composés énergétiques des éléments C, H, O, N, et F. Les résultats obtenus par une approche semi empirique mettant en œuvre différents champs de force montrent que le champ de force P2 donne les meilleurs résultats (écart-type = 0,21 kJ.g⁻¹), les champs de force PM3 (écart-type = 0,37 kJ.g⁻¹) et PIMM (écart-type = 0,35 kJ.g⁻¹) étant à peu près équivalents.

Références bibliographiques du chapitre I

- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M. (1975). "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly and Completely Miscible Systems." *AIChE J.* 21: 116.
- Basarova, P., Svoboda, V., (1995). "Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method." *Fluid Phase Equilibria* 105: 27-47.
- Benson, S. W. (1976). *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York.
- Bondi, A. (1968). "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", Wiley, New York.
- Burkert, U., Allinger, N. L., (1982). "Molecular Mechanics". American Chemical Society. ISBN 0841208859.
- Catoire, L., Yahyaoui, M., Osmont, A., Gökalp, I. (2008). "Thermochemistry of Compounds Formed during Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass" *Energy & Fuels* 22: 4265-4273.
- Cohen, N. (1996) "Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25(6): 1411.
- Constantinou, L., Gani, R. (1994). "New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds", *AIChE J.* 40(10): 1697.
- Dalmazzone, D., Salmon, A., Guella, S. (2006). "A second order group contribution method for the prediction of critical temperatures and enthalpies of vaporization of organic compounds." *Fluid Phase Equilibria* 242(1): 29-42.
- Derr, E. L., Papadopoulos, M. (1959) "Group Interaction. II. A Test of the Group Model on Binary Solutions of Hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.* 81: 2285.
- Derr, E. L., Deal, C. H. (1969). "Analytical Solution of Groups : Correlation of Activity Coefficients through Structural Group Parameters", *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 32(3): 40.
- DeTar, De L. F. (1991a). "Experimental Formal Steric Enthalpy. 1. Alkanes and Cycloalkanes", *J. Org. Chem.* 56(4): 1463.
- DeTar, De L. F. (1991b). "Experimental Formal Steric Enthalpy. 2. Olefins", *J. Org. Chem.* 56(4): 1470.
- DeTar, De L. F. (1991c). "Experimental Formal Steric Enthalpy. 3. Alcohols and Ethers", *J. Org. Chem.* 56(4): 1474.
- DeTar, De L. F. (1991d). "Experimental Formal Steric Enthalpy. 4. Aldehydes, Ketones, Acids, and Esters", *J. Org. Chem.* 56(4): 1478.
- DeTar, De L.F. (1999). "Thermochemical Values of Oxygen-Containing Compounds from Ab Initio Calculations. 1. Enthalpies of Formation of Ethers and Alcohols", *J. Phys. Chem. A* 103: 7055.

- DeTar, De L. F. (2001). "Thermochemical Values of Oxygen-Containing Compounds from Ab Initio Calculations. 2. High Accuracy Enthalpies of Formation of Alcohols and Ethers", J. Phys. Chem. A 105: 2073.
- Domalski, E. S., Hearing, E. D. (1988). "Estimation of the Thermodynamic Properties of Hydrocarbons at 298.15 K", J. Phys. Chem. Ref. Data 17(4): 1637.
- Domalski, E. S., Hearing, E. D. (1993). "Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K", J. Phys. Chem. Ref. Data 22(4): 805.
- Ducros, M., Gruson, J.-F., Sannier, H. (1980). "Estimation des Enthalpies de Vaporisation des Composés Organiques Liquides. Partie 1. Application aux Alcanes, Cycloalcanes, Alcènes, Hydrocarbures Benzéniques, Alcools, Alcanes Thiols, Chloro et Bromoalcanes, Nitriles, Esters, Acides et Aldéhydes", Thermochim. Acta 36(1) : 39.
- Ducros, M., Gruson, J.-F., Sannier, H., Velasco, I. (1981). "Estimation des Enthalpies de Vaporisation des Composés Organiques Liquides. Partie 2. Applications aux Ethersoxydes, Thioalcanes, Cétones et Amines", Thermochim. Acta 44(2) : 131.
- Ducros, M., Sannier H. (1982). "Estimation des Enthalpies de Vaporisation des Composés Organiques Liquides. Partie 3. Applications aux Hydrocarbures Insaturés", Thermochim. Acta 54 : 153.
- Ducros, M., Sannier, H. (1984). "Estimation des Enthalpies de Vaporisation des Composés Organiques Liquides. Partie 4. Applications aux Composés Organométalliques", Thermochim. Acta 75(3) : 329.
- Fedors, R. F. (1982). "A Relationship between Chemical Structure and the Critical Temperature", Chem. Eng. Commun. 16: 149.
- Foresman, J.B., Frisch, A. (1996). "Exploring chemistry with electronic structure methods", seconde edition. Gaussian Inc., Pittsburgh. ISBN 0963676938.
- Flory, P. J. (1942). "Thermodynamics of High Polymer Solutions", J. Chem. Phys. 10: 51.
- Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M. (1975). "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures." AIChE J. 21: 1086.
- Gmehling, J., Li, J., Schiller, M. (1993). "A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties", Ind. Eng. Chem. Res. 32: 178.
- Graue, D. J., Berry, V., Sage, B. H. (1966). "Heat of Vaporization of Light Hydrocarbons", Hydrocarbon Process. 45(6): 191.
- Hansen, H. K., Rasmussen, P., Fredenslund, A., Schiller, M., Gmehling J. (1991). "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 5", Ind. Eng. Chem. Res. 30: 2352.
- Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. Pople, J.A. (1986). Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley Interscience.
- Jaubert, J.-N., Mutelet, F. (2004) "VLE prediction with Peng-Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method" Fluid Phase Equilibria 224: 285-304.
- Jaubert, J.-N., Vitu, S., Mutelet, F., Corriou, J.-P. (2005) "Extension of the PPR78 (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group

- contribution method) to systems containing aromatic compounds“ *Fluid Phase Equilibria* 237: 193-211.
- Joback, K. G. (1984). “A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques”, S.M. Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- Joback, K. G., Reid, R. C. (1987). “Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions”, *Chem. Eng. Comm.*, 57, 233.
- Kojima, K., Tochigi, K. (1979) “Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method”, *Physical Sciences Data* 3, Kodansha Ltd., Tokyo, Elsevier Scientific Publishing Company.
- Kurata, M., Isida, S. I. (1955). “Theory of Normal Paraffin Liquids”, *J. Chem. Phys.* 23: 1126.
- Langmuir, I. (1925). “The Distribution and Orientation of Molecules”, Third Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Company, Inc., New York.
- Larsen, B. L., Rasmussen, P., Fredenslund, A. (1987). “A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26(11): 2274.
- Lohmann, J., Gmehling, J. (2001). “Modified UNIFAC (Dortmund) : Reliable Model for the Development of Thermal Separation Processes”, *J. Chem. Eng. Jpn.* 34(1): 43.
- Mac Kerell Jr, A.D., (2004). “Empirical Force Fields for Biological Macromolecules: Overview and Issues”, *Journal of Computational Chemistry*, 25: 1584-1604.
- Mathieu, D., Simonetti, P., (2002). "Evaluation of solid-state formation enthalpies for energetic materials and related compounds." *Thermochimica Acta* 384: 369–375.
- Marrero-Marejón, J., Pardillo-Fontdevila, E. (1999). “Estimation of Pure Compound Properties using Group-Interaction Contributions”, *AIChE J.* 45(3): 615.
- Nicolaidis, A., Rauk, A., Glukhovtsev, M.N. Radom, L. (1996). "Heat of Formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) Total Energies." *Journal of Physical Chemistry* 100: 17460-17464.
- Osmont, A. (2007a). "Elaboration d'une méthode théorique de calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse et condensée des molécules et radicaux de masse molaire élevée, Application à l'énergétique." 11 juillet 2007. Université d'Orléans.
- Osmont, A., Catoire, L., Gökalp, I. (2007b). "Thermochemistry of methyl and ethyl esters from vegetable oils." *International Journal of Chemical Kinetics* 39(9): 481-491.
- Osmont, A., Catoire, L., Gökalp, I., Swihart, M. T. (2007c). "Thermochemistry of C-C and C-H Bond Breaking in Fatty Acid Methyl Esters." *Energy & Fuels* 21: 2027-2032.
- Osmont, A., Catoire, L., Gökalp, I., Yang, V. (2007d). "Ab initio quantum chemical predictions of enthalpies of formation, heat capacities, and entropies of gas-phase energetic compounds." *Combustion and Flame* 151: 262-273.
- Osmont, A., Yahyaoui, M., Catoire, L., Gökalp, I., Swihart, M. T. (2008a). "Thermochemistry of C–O, (CO)–O, and (CO)–C bond breaking in fatty acid methyl esters." *Combustion and Flame* 155: 334-342.

- Osmont, A., Catoire, L., Klapötke, T. M., Vaghjani, G. L., Swihart, M. T. (2008b). "Thermochemistry of Species Potentially Formed During NTO/MMH Hypergolic Ignition" *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 33, 209-212.
- Osmont, A., Catoire, L., Dagaut, Ph. (2009). "Thermodynamic Data for the Modeling of the Thermal Decomposition of Biodiesel. 1. Saturated and Monounsaturated FAMES" *J. Phys. Chem. A*, DOI: 10.1021/jp904896r.
- Politzer, P., Murray, J. S., Grice, M. E., Desalvo, M., Miller E. (1997). "Calculation of Heats of Sublimation and Solid Phase Heats of Formation", *Molecular Physics* 91(5): 923.
- Politzer, P., Ma, Y., Lane, P., Concha, M. (2005). "Computational prediction of standard gas, liquid and solid-phase heats of formation and heats of vaporization and sublimation", *International Journal of Quantum Chemistry* 115: 314-347.
- Privat, R., Jaubert, J.-N., Mutelet, F. (2008). "Addition of the sulfhydryl group (–SH) to the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method)" *J. Chem. Thermodynamics* 40: 1331–1341.
- Privat, R., Jaubert, J.-N., Mutelet, F. (2008). "Addition of the nitrogen group to the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method)" *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47: 2033–2048.
- Redlich, O., Derr, E. L., Pierotti G. (1959). "Group Interaction. I. A Model for Interaction in Solution", *J. Am. Chem. Soc.* 81: 2283.
- Rice, B. M., Pai, S. V., Hare, J. (1999). "Predicting Heats of Formation of Energetic Materials using Quantum Mechanical Calculations", *Combustion and Flame* 118(3): 445.
- Ronc, M., Ratcliff, G. A. (1971). "Prediction of Excess Free Energies of Liquid Mixtures by an Analytic Group Solution Model", *Can. J. Chem. Eng.* 49: 875.
- Salmon, A. (2006). Développement d'une méthode de calcul des enthalpies de formation en phase solide de molécules organique-Application aux matériaux énergétiques. Thèse de Doctorat. Ecole des Mines de Paris.
- Salmon, A., Dalmazzone, D. (2006) "Prediction of enthalpy of formation in the solid state (at 298.15 K) using second-order group contributions - Part 1: carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 35:1443-1457.
- Salmon, A., Dalmazzone, D. (2007) "Prediction of enthalpy of formation in the solid state (at 298.15 K) using second-order group contributions - Part 2: carbon-hydrogen, carbon-hydrogen-oxygen and carbon-hydrogen-nitrogen-oxygen compounds." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 36:19-58.
- Teja, A. S., Lee, D. J., Rosenthal, D., Anselme, M. (1990). "Correlation of the Critical Properties of Alkanes and Alkanols", *Fluid Phase Equilib.* 56: 153.
- Tochigi, K., Tiegs, D., Gmehling J., Kojima, K. (1990). "Determination of New ASOG Parameters", *J. Chem. Eng. Jpn.* 23(4): 453.
- Tu, C. H. (1995). "Group-Contribution Estimation of Critical Temperature with only Chemical Structure", *Chem. Eng. Sci.* 50(22): 3515.
- Tu, C. H., Liu, C. P. (1996). "Group-Contribution Estimation of the Enthalpy of Vaporization of Organic Compounds", *Fluid Phase Equilib.* 121: 45.

- Vitu, S., Jaubert, J.-N., Mutelet, F. (2006). "Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) of systems containing naphthenic compounds" *Fluid Phase Equilibria* 243: 9-28.
- Vitu, S., Jaubert, J.-N., Pauly, J., Daridon, J.-L., Barth, D. (2008a). "Phase equilibria measurements of CO₂ + methyl cyclopentane and CO₂ + isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures" *Journal of Supercritical Fluids* 44: 155-163.
- Vitu, S., Jaubert, J.-N., Pauly, J., Daridon, J.-L. (2008b). "High-pressure phase behaviour of the binary {CO₂ + *cis*-decalin} from (292.75 to 373.73) K" *Journal of Chemical Thermodynamics* 40: 1358-1363.
- Weidlich, U., Gmehling, J. (1987). "A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ ", *Ind. Eng. Chem. Res.* 26: 1372.
- Wilson, G. M., Deal, C. H. (1962). "Activity Coefficients and Molecular Structure", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1: 20.
- Wilson, G. M. (1964). "Vapor Liquid Equilibrium XI : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Mixing", *J. Am Chem. Soc.* 86: 127.
- Wilson, G.M., Jasperson, L.V. (1996). "Critical Constants T_c , P_c . Estimation Based on Zero, First, Second-Order Methods", *AIChE Meeting*, New Orleans, LA, 1996.

Chapitre II - Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps la technique de calorimétrie de combustion dans l'oxygène en bombe isochore, et plus particulièrement les astuces qui ont été développées pour l'application de cette technique aux composés du soufre. Nous donnons ensuite les détails sur la mise au point du dispositif expérimental utilisé pour nos propres mesures. Enfin, nous présentons les résultats obtenus.

II-1 Calorimétrie de combustion des composés du soufre

II-1-1 Historique

La calorimétrie de combustion sous oxygène en bombe à volume constant est une technique répandue et utilisée depuis longtemps pour la détermination des chaleurs de combustion, que ce soit pour des besoins industriels (mesure des pouvoirs calorifiques) ou scientifiques (détermination de fonctions thermodynamiques standard). Un calcul correctif formalisé par Washburn dès 1933 permet de convertir l'énergie brute de combustion dans les conditions expérimentales en une énergie standard de combustion, donnant ainsi accès aux enthalpies standard de combustion et de formation de la plupart des espèces organiques et organométalliques. La technique s'applique aux composés des éléments C, H, O, N, mais aussi B et Se (Head et Wood 1979), ainsi qu'aux composés contenant les éléments métalliques Hg, Sc, Y, Sn, Hg et bien d'autres (Skinner 1962, 1979).

Pour les composés du soufre, du silicium, du phosphore et des halogènes, la calorimétrie en bombe statique ne s'applique pas correctement car la combustion conduit à un état final mal défini (Head et Wood 1979). Par exemple, le trioxyde de soufre formé par la combustion des dérivés soufrés forme un dépôt liquide d'acide sulfurique sur les parois de la bombe en réagissant avec l'eau de combustion. Ce dépôt n'a pas une concentration homogène et, compte tenu de la chaleur de dilution très importante des solutions sulfuriques, l'erreur faite en supposant la formation d'une solution homogène entraîne une incertitude inacceptable. Dans le cas des halogènes ou du phosphore, la combustion conduit à des produits de degrés d'oxydation variés dans des proportions qui ne peuvent être déterminées simplement ni prédites. Pour ces raisons, on constate un relatif manque de données thermochimiques sur ces composés qui sont pourtant d'une importance capitale dans bien des secteurs de l'industrie (produits pharmaceutiques, pesticides, matériaux énergétiques, polymères...).

Le principe de la calorimétrie en bombe mobile consiste à transformer la bombe calorimétrique en un réacteur agité dans lequel une réaction additionnelle a lieu entre les produits de la combustion et un réactif introduit au préalable, de façon à obtenir un état final parfaitement défini. Des calorimètres à bombe rotative ont été développés très tôt au cours du

vingtième siècle pour permettre un mélange optimal des réactifs. Dans les années 50, Hubbard *et al.* (1954a, 1954b), Waddington *et al.* (1956) et Good *et al.* (1956) ont décrit de tels appareils conçus pour la mesure des énergies de combustion des composés du soufre et des halogènes. A la même époque, la correction d'état standard de Washburn était étendue à ces mêmes familles de composés (Hubbard *et al.* 1954b, 1956). Ces équipements n'ont cependant jamais été commercialisés et ont été construits à raison de quelques unités dans les années 50 et 60. Très peu sont encore en état de fonctionner aujourd'hui.

Parmi les chercheurs qui ont consacré leurs travaux aux mesures calorimétriques en bombe rotative depuis l'invention de cette technique, on retiendra Cox *et al.* (1963, 1969), Månsson *et al.* (1969, 1971), Hu *et al.* (1969, 1972), Gundry et Head (1978) ou Sunner (1979). Plus récemment, Riveiro da Silva et ses collaborateurs ont entrepris un important programme de mesures sur les composés du soufre et des halogènes allant de la fin des années 1980 (Ribeiro da Silva *et al.* 1989a-b) à nos jours (Ribeiro da Silva *et al.* 2009a-d). Roux, Temprado et leurs collaborateurs ont récemment publié plusieurs études associant mesures calorimétriques et calculs *ab initio* sur des composés organiques du soufre (Roux *et al.* 1999a-b, 2003, 2004a-b, 2006a-b, 2007a-c, Temprado *et al.* 2008).

En raison du très grand nombre de combinaisons chimiques possibles, il paraît néanmoins évident que les efforts de ces trop rares expérimentateurs ne suffiront jamais à combler le manque de données.

II-1-2 Principes de la mesure d'énergie standard de combustion

L'énergie de combustion de l'échantillon est mesurée indirectement, par l'élévation de température du système calorimétrique constitué de la bombe immergée dans une quantité d'eau connue précisément, le tout étant contenu dans un seau métallique muni d'un agitateur afin d'homogénéiser la température de l'eau. La capacité calorifique de l'ensemble, appelée équivalent énergétique et notée *EE*, est déterminée lors de l'étalonnage. Celui-ci met en œuvre la combustion d'un étalon standard, l'acide benzoïque, dont l'énergie interne de combustion est connue avec précision (Sabbah *et al.* 1999). Que ce soit lors des étalonnages ou lors des mesures, plusieurs corrections doivent être appliquées pour tenir en compte les conditions opératoires.

II-1-2-1 Détermination de l'élévation de température adiabatique

La quantité de chaleur produite lors de la combustion est le produit de l'équivalent énergétique par l'élévation de température du système calorimétrique dans les conditions adiabatiques :

$$Q = EE \cdot \Delta T_{ad} \quad (87)$$

Dans un calorimètre isopéribolique, l'élévation de température mesurée doit être corrigée pour tenir compte des échanges thermiques entre le seau, dont la température varie entre le début et la fin de l'expérience, et l'enceinte externe, dont la température est maintenue constante. Ces échanges sont responsables des variations de température que l'on peut observer sur la Figure 3 avant la lise à feu, au cours de ce qu'on appelle la pré-période, et après la fin de l'échauffement qui suit la combustion, au cours de la post-période. Dans le cas présenté, la température de l'enceinte extérieure T_j est comprise entre la température initiale T_i

et la température finale T_f . Les échanges de chaleur peuvent se représenter comme la somme d'un flux proportionnel à la différence de température entre le seau et l'enceinte thermostatée et d'un flux constant apporté par le mobile d'agitation :

$$\dot{q}_{ech} = kA (T_j - T_b) + \dot{q}_{agit} \quad (88)$$

Le terme kA représente le coefficient de transfert global des échanges thermiques entre la paroi externe du seau et l'enveloppe thermostatée, supposés suivre une loi de Newton. La variation dans le temps de la température du système calorimétrique en dehors de toute production interne de chaleur peut alors s'exprimer par la relation :

$$\frac{dT_b}{dt} = \frac{\dot{q}_{ech}}{EE} = \frac{kA}{EE} (T_j - T_b) + \frac{\dot{q}_{agit}}{EE} = a (T_j - T_b) + b \quad (89)$$

Les constantes a et b doivent donc être déterminées pour corriger l'élévation de température des échanges.

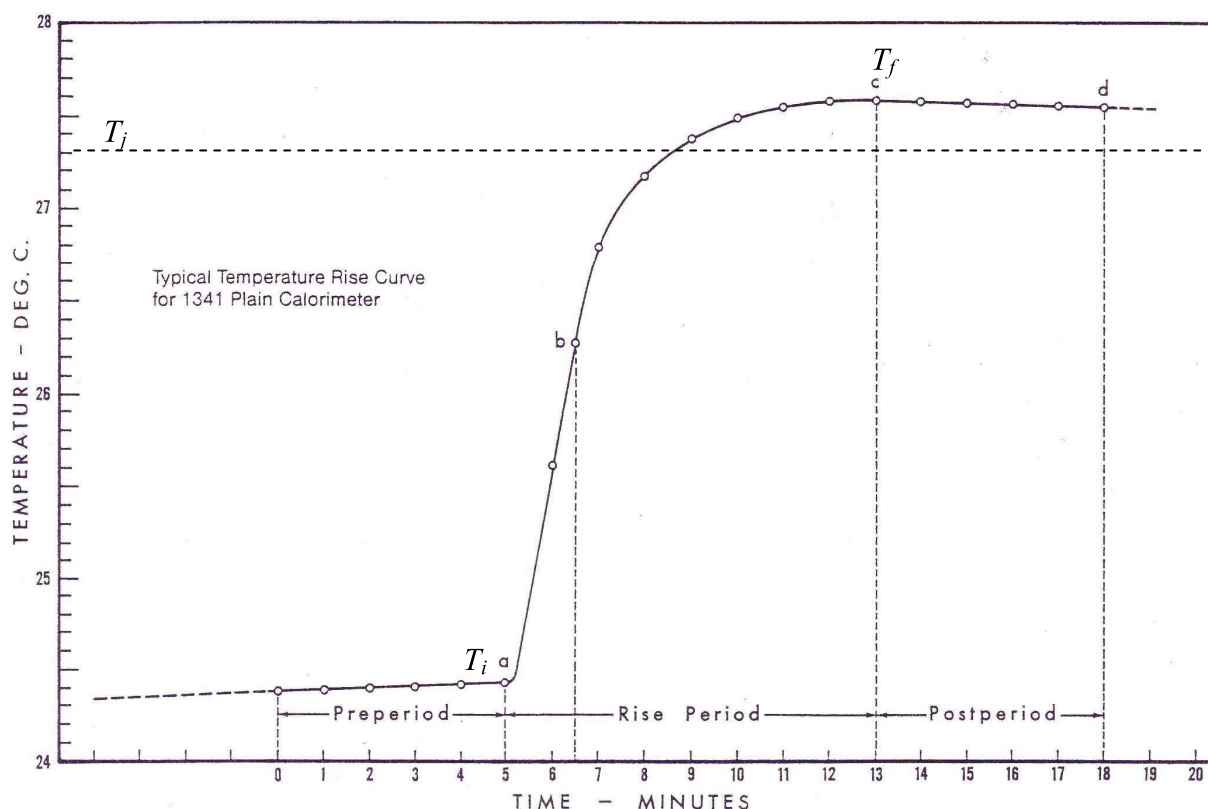


Figure 3 : évolution de la température du système calorimétrique en fonction du temps, au cours d'une mesure (document Parr®).

De l'équation ci-dessus, il résulte que l'élévation de température adiabatique sera donnée par :

$$\Delta T_{ad} = T_f - T_i - \int_{t_i}^{t_f} [a(T_j - T_b) + b] dt = T_f - T_i - [a(T_j - T_b) + b](t_f - t_i) \quad (90)$$

t_i est le temps correspondant à la température T_i et t_f le temps correspondant à la température T_f . Les constantes a et b s'obtiennent à partir des enregistrements de la température T_b durant la pré- et la post-période. Comme on peut le voir sur la Figure 3, les courbes $T_b(t)$ durant ces deux périodes, qui sont en fait des exponentielles, peuvent être assimilées à des segments de droite car la durée de chaque période est très petite devant la constante de temps des échanges thermiques. Les constantes a et b sont alors obtenues en résolvant le système d'équations linéaires :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dT_b}{dt} \right)_{pré} &= a (T_j - T_b)_{pré} + b \\ \left(\frac{dT_b}{dt} \right)_{post} &= a (T_j - T_b)_{post} + b \end{aligned} \right\} \quad (91)$$

II-1-2-2 Energie d'allumage et réactions secondaires

Même si elle est généralement très faible, l'énergie électrique apportée pour la mise à feu doit être mesurée. Cette énergie sert à porter au rouge un mince fil de platine, qui se rompt rapidement sous l'effet de la chaleur. Le platine est préféré à d'autres métaux car il ne brûle pas dans l'oxygène mais se contente de fondre.

Un fil de coton est généralement employé pour communiquer l'inflammation à l'échantillon. Son énergie de combustion est loin d'être négligeable et doit être prise en compte précisément. Par ailleurs, l'utilisation d'un auxiliaire de combustion, parfois nécessaire pour permettre une combustion complète de l'échantillon, engendre le dégagement d'une quantité de chaleur supplémentaire qui doit être soustraite de l'énergie de combustion mesurée.

Etant donné que la réaction de combustion se déroule sous haute pression dans une bombe remplie d'oxygène, l'oxydation de la matière hydrocarbonée est complète et conduit à la formation de CO_2 et H_2O . Pour l'azote, ces conditions peuvent conduire à la formation d'oxydes en quantité variable, lesquels s'absorbent dans l'eau pour former une solution d'acide nitrique. Cet acide sera dosé après ouverture de la bombe et son énergie de formation déduite afin de se ramener aux conditions d'une combustion idéale donnant seulement de l'azote moléculaire.

Si l'échantillon contient d'autres éléments que C, H, O et N, l'emploi d'une bombe rotative est indispensable. Il convient alors d'étudier au cas par cas la réaction auxiliaire à mettre en œuvre pour atteindre un état final bien défini. Dans le cas d'un échantillon contenant du soufre, l'oxydation conduit à la formation d'une buée sulfurique qui condense sur les parois de la bombe. Le recours à une bombe rotative permet d'homogénéiser la solution après combustion. Il suffit pour cela d'introduire quelques millilitres d'eau dans la bombe avant l'expérience et de déclencher la rotation de la bombe pendant quelques minutes après la combustion.

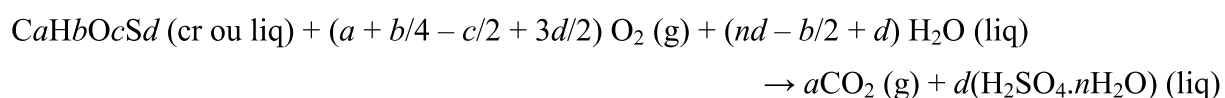
II-1-2-3 Corrections d'état standard de Washburn et de Hubbard

L'état standard a une définition bien précise en thermochimie :

- La pression standard vaut $P^0 = 101325 \text{ Pa}$

- Les espèces gazeuses sont des gaz parfaits
- Les espèces condensées sont pures dans leur phase

La réaction qui est considérée ici est la combustion isotherme idéale suivante :



Les conditions de l'expérience ne sont pas standard et la réaction réelle diffère de la réaction idéale. D'une part, la réaction n'est pas isotherme puisque c'est précisément l'élévation de température qui permet de mesurer l'énergie de combustion. D'autre part, les phases liquides initiale et finale contiennent des gaz dissous, tandis que la phase gaz contient de la vapeur d'eau. La phase aqueuse finale contient de l'acide sulfurique en solution, qu'il faut ramener un état de dilution correspondant à l'équation de la réaction. De plus, la présence d'azote dans le système entraîne la formation d'acide nitrique. Il est en effet indispensable de laisser une pression partielle résiduelle d'azote dans la phase gazeuse pour catalyser l'oxydation totale du soufre en acide sulfurique. L'effet de la pression réelle doit enfin être pris en compte.

Il est donc nécessaire de corriger la chaleur mesurée pour obtenir l'énergie interne standard de combustion, grandeur qui pourra alors être utilisée dans des calculs thermodynamiques. Le calcul, mis en forme par Washburn (1933) pour les composés *CaHb* et *CaHbOc* a été étendu aux composés organiques de l'azote, du soufre et des halogènes par Hubbard et al. (1956). Le processus expérimental est décomposé en étapes élémentaires. On donne ici celles concernant les composés *CaHbOcSd* (en gras, les étapes ayant une variation d'énergie non négligeable) :

Etape 1 : une fraction de l'eau liquide est amenée à la pression de vapeur saturante à la température de référence de 298,15 K, vaporisée puis détendue à pression nulle. Seule l'énergie de vaporisation a une valeur non négligeable.

Etape 2 : l'oxygène nécessaire à la combustion est amené à pression nulle. L'énergie correspondante est négligeable.

Etape 3 : les gaz (vapeur d'eau issue de l'étape 1, oxygène et azote) sont mélangés à pression nulle à 298,15 K. L'énergie correspondante est négligeable.

Etape 4 : L'eau liquide et l'échantillon sont placés dans la bombe à 298,15 K. L'énergie correspondante est nulle.

Etape 5 : l'eau liquide est amenée à la pression initiale. L'énergie est calculée en supposant la dérivée $(\partial E/\partial P)_T(\text{H}_2\text{O liq})$ constante.

Etape 6 : l'échantillon solide ou liquide est comprimé à la pression initiale. Cette correction, très faible, peut être prise égale à 0 si le taux de variation de l'énergie interne de l'échantillon en fonction de la pression $(\partial E/\partial P)_T(\text{éch.})$ n'est pas connue.

Etape 7 : une fraction des gaz de l'état initial est dissoute dans l'eau.

Etape 8 : les gaz restants sont comprimés à la pression initiale dans le volume libre de la bombe.

Etape 9 : La bombe est placée dans le calorimètre à 298,15 K. A l'issue de cette étape, le système se trouve dans l'état initial de la combustion isotherme. L'énergie correspondante est nulle.

Etape 10 : la température du système est amenée à la température initiale de la combustion réelle T_i . L'énergie correspondante vaut : $\Delta U_{10} = (EE + \varepsilon_i)(T_i - 298,15)$ où $EE + \varepsilon_i$ est la capacité calorifique totale du système initial, composée de l'équivalent énergétique du

calorimètre EE et de l'équivalent énergétique du contenu de la bombe (eau, gaz, échantillon, coupelle porte échantillon...) dans l'état initial ε_i .

Etape 11 : la combustion a lieu et amène le système calorimétrique à la température finale adiabatique. L'énergie correspondante vaut : $\Delta U_{11} = (EE + \varepsilon_f)\Delta T_{ad}$ où l'équivalent énergétique du système dans l'état final est constitué de l'équivalent énergétique du calorimètre EE et de l'équivalent énergétique du contenu de la bombe (solution, gaz, coupelle porte échantillon...) dans l'état final ε_f . ΔU_{11} comporte aussi l'énergie électrique d'allumage ΔU_{ign} .

Etape 12 : la température du système est ramenée à 298,15 K : $\Delta U_{12} = (EE + \varepsilon_f)(298,15 - T_f)$.

Etape 13 : les phases liquide et vapeur sont séparées et isolées à la pression finale et 298,15 K. L'énergie correspondante est nulle.

Etape 14 : le CO_2 dissous est séparé de la solution et amené à l'état standard à 298,15 K. La valeur d'énergie de dissolution et la solubilité du CO_2 retenues sont celles mesurées avec une solution d'acide sulfurique comme solvant.

Etape 15 : un calcul similaire à celui de l'étape 14 est fait pour l'oxygène et l'azote dissous.

Etape 16 : la phase liquide est détendue à la pression standard.

Etape 17 : l'acide nitrique est retiré de la solution et dissous dans l'eau à la concentration de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Etape 18 : de l'eau est ajoutée ou retirée de la solution afin d'amener l'acide sulfurique à la dilution de référence : $\text{H}_2\text{SO}_4.n\text{H}_2\text{O}$.

Etape 19 : l'acide nitrique en solution 0,1 molaire est décomposé en ses éléments dans l'état standard.

Etape 20 : la phase vapeur est détendue à pression nulle.

Etape 21 : les gaz de la phase vapeur sont séparés. L'énergie correspondante est négligeable.

Etape 22 : la vapeur d'eau de l'état final est ramenée à sa pression saturante, liquéfiée puis ramenée à la pression standard. Seule l'énergie de liquéfaction est non négligeable.

La somme des énergies mesurées ou calculées aux étapes 1 à 22 donne la variation d'énergie interne standard de combustion idéale à 298,15 K de l'ensemble des composés combustibles contenus dans l'état initial. Si des combustibles auxiliaires sont présents, leurs énergies de combustion doivent être soustraites de cette valeur afin d'obtenir l'énergie interne standard de combustion de l'échantillon. L'énergie de combustion de la mèche de coton (dénommée « fuse ») doit être soustraite également.

La somme des variations d'énergie interne du système au cours des étapes 10, 11 et 12 donne l'énergie interne de combustion isotherme dans les conditions expérimentales, notée ΔU_{IBP} . L'énergie correspondant à l'étape 19 est notée ΔU_{HNO_3} . La somme du reste des énergies non négligeables (étapes 1, 5, 6, 7, 8, 14, 15, 16, 17, 18, 20 et 22) donne la correction d'état standard, notée ΔU_{Σ} .

Finalement, l'énergie interne standard massique de combustion de l'échantillon, de masse m_{ech} , en présence d'un ou plusieurs combustibles auxiliaires, est obtenue par la relation :

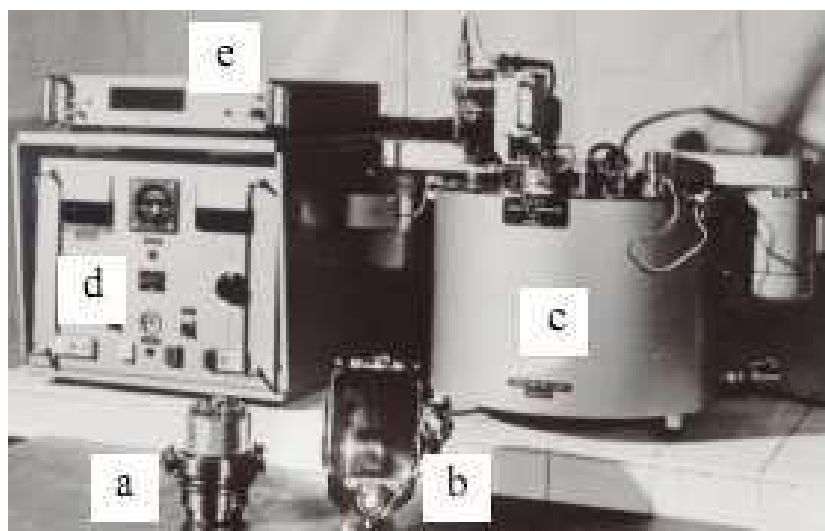
$$\Delta_c u^0 = \frac{\Delta U_{IBP} + \Delta U_{\text{HNO}_3} + \Delta U_{\Sigma} - m_{fuse} \Delta_c u^0_{fuse} - \sum_{aux} m_{aux} \Delta_c u^0(aux)}{m_{ech}} \quad (92)$$

II-2 Mise au point de l'équipement expérimental

Nous présentons dans ce qui suit les modifications apportées à un calorimètre à bombe rotative utilisé de longue date au département des matériaux énergétiques de l'ENSTA ParisTech pour des mesures confidentielles sur des composés énergétiques utilisés dans le domaine de l'armement et de la propulsion. Le calorimètre a été équipé d'un nouveau système de régulation de température, d'une nouvelle acquisition de données et d'un nouveau système d'allumage. Plusieurs tests ont permis de valider son fonctionnement. Il a ensuite été étalonné et le protocole pour la mesure des énergies de combustion de composés de soufre a été validé grâce à un étalon standard.

II-2-1 L'appareil d'origine

Notre appareil est un calorimètre isopéribolique à bombe rotative qui a été construit en 1968 par les ateliers de mécanique de la Direction Technique de l'Armement Terrestre (DTAT, Puteaux) d'après des plans du National Argonne Laboratory (Chicago, USA). Il a été ensuite utilisé par M. Ducros (1979) pour la détermination des enthalpies de formation de substances entrant dans la composition d'explosifs militaires et des propergols. Ces mesures avaient un caractère confidentiel et ne pouvaient être publiées. La Figure 4 montre une photographie du calorimètre d'origine avec ses équipements. Son design est très proche de celui décrit par Waddington et al. (1956). La Figure 5 montre la bombe en acier inoxydable de 0,342 litre de volume, qui est entièrement doublée de platine pour éviter des réactions de corrosion.



- a : bombe calorimétrique
- b : seau
- c : enveloppe thermostatique
- d : coffret de commande et d'alimentation électrique
- e : afficheur de température

Figure 4 : photographie du calorimètre d'origine.



Figure 5 : bombe calorimétrique avec ces éléments.

La Figure 6 montre un schéma en coupe du calorimètre avec le seau installé dans son logement. L'enveloppe externe étant fermée par son couvercle, les moteurs d'entraînement de la pompe et de l'agitateur du seau sont accouplés à leurs axes respectifs, que l'on peut voir sur le croquis de la Figure 7. Deux moteurs actionnent des turbines qui forcent la circulation de l'eau contenue dans l'enceinte thermostatée afin d'assurer une ambiance parfaitement homogène autour du seau. L'eau circule également dans le couvercle de l'enveloppe, qui est creux. La pompe est positionnée « tête en bas » dans le seau, en contact avec l'électrode de mise à feu. Le seau comporte une résistance chauffante auxiliaire (non représentée) pour ajuster la température initiale du système.

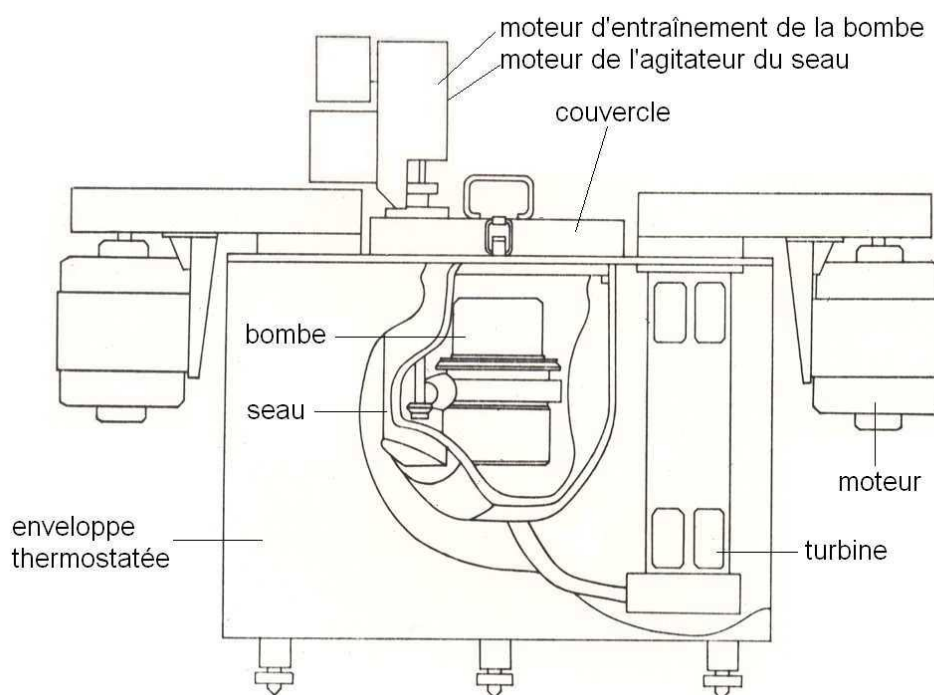
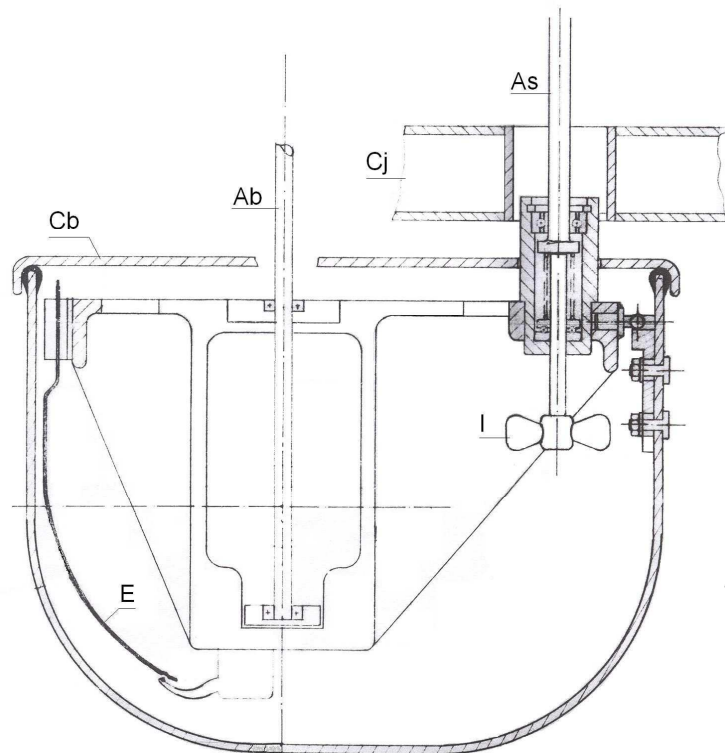


Figure 6 : vue du calorimètre assemblé.



Ab : axe d'entraînement de la pompe
 As : axe de l'agitateur
 Cb : couvercle du seau
 Cj : couvercle de l'enveloppe thermostatée
 E : électrode de mise à feu
 I : mobile d'agitation

Figure 7 : dessin original du seau calorimétrique

II-2-2 Modifications apportées

Les pièces mécaniques du calorimètre étant en parfait état de fonctionnement, l'essentiel des modifications apportées ont eu pour but de faciliter son utilisation et d'assurer la meilleure précision possible des mesures (Ellaite et Dalmazzone 2009).

II-2-2-1 Acquisition de température

Les Sondes de température se composent de capteurs composites à thermistances qui permettent des mesures de température avec une résolution de 10^{-3} K. Puisque la mesure calorimétrique se fait par l'augmentation de la température du système entre l'état initial et l'état final, la linéarité de la réponse des sondes sur un domaine suffisamment large est essentielle à l'obtention de mesures fiables. Afin d'évaluer la linéarité de réponse, nous avons mesuré la tension délivrée par les sondes plongées dans un bain de précision, modèle 7008 de Hart Scientific, pour des températures variant de 288 à 308 K. La température de référence a été mesurée en utilisant un thermomètre 601 PHP relié à une sonde de platine de référence AN5847C de l'AOIP. Comme on peut le voir à la figure 3, la réponse est parfaitement linéaire dans la plage de température intéressante pour la calorimétrie de combustion.

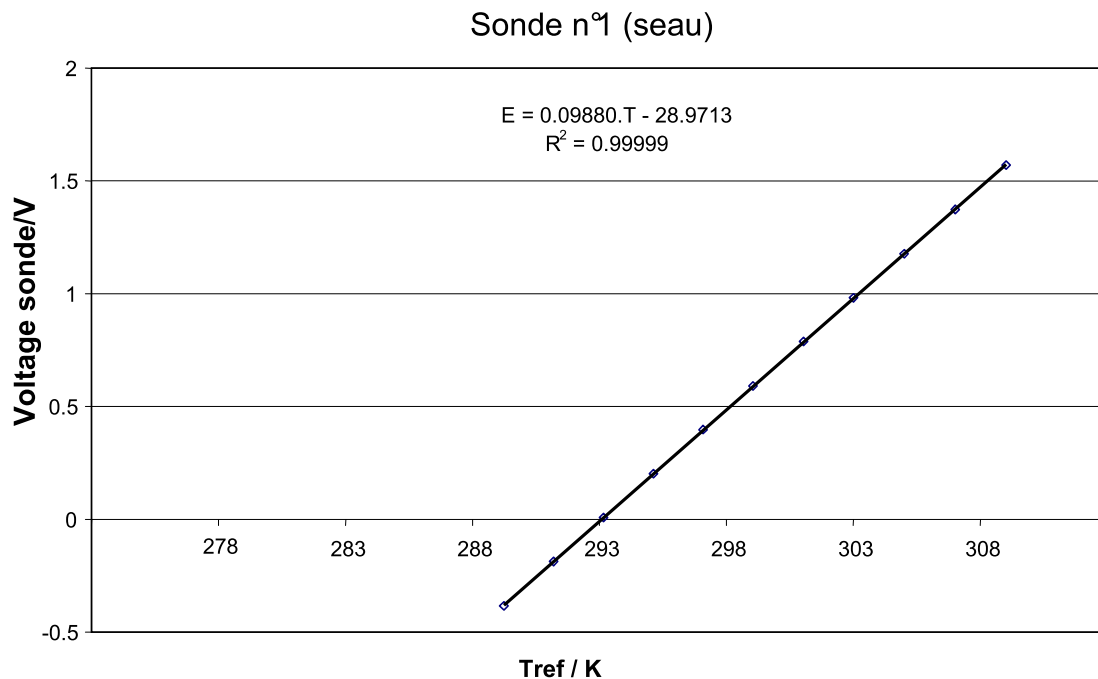


Figure 8 : vérification de la linéarité de réponse de la sonde de mesure de la température du seau.

Un nouveau système d'acquisition a été développé. Les sondes sont reliées à des indicateurs équipés de sorties numériques (ITI 20BD de l'AOIP). Un programme a été réalisé pour acquérir automatiquement le signal numérisé et le convertir en température.

II-2-2-2 Régulation de température

La stabilité thermique de l'enveloppe externe du calorimètre est également un paramètre déterminant pour l'obtention de mesures précises. La régulation thermique de la double enveloppe était initialement réalisée via un thermomètre à contact entraînant une résistance chauffante. La puissance de chauffage compense la dissipation de chaleur apportée par un flux constant d'eau refroidie qui circule dans un serpentin à l'intérieur de l'enveloppe externe. Nous avons utilisé l'indicateur de température de l'enveloppe pour commander la résistance à travers un système de relais, assurant ainsi une régulation thermique « tout ou rien » très efficace. Comme on peut le voir sur la Figure 9, la température de l'enveloppe est maintenue à ± 0.02 K autour de la valeur cible de 297,70 K pendant toute la durée d'une expérience.

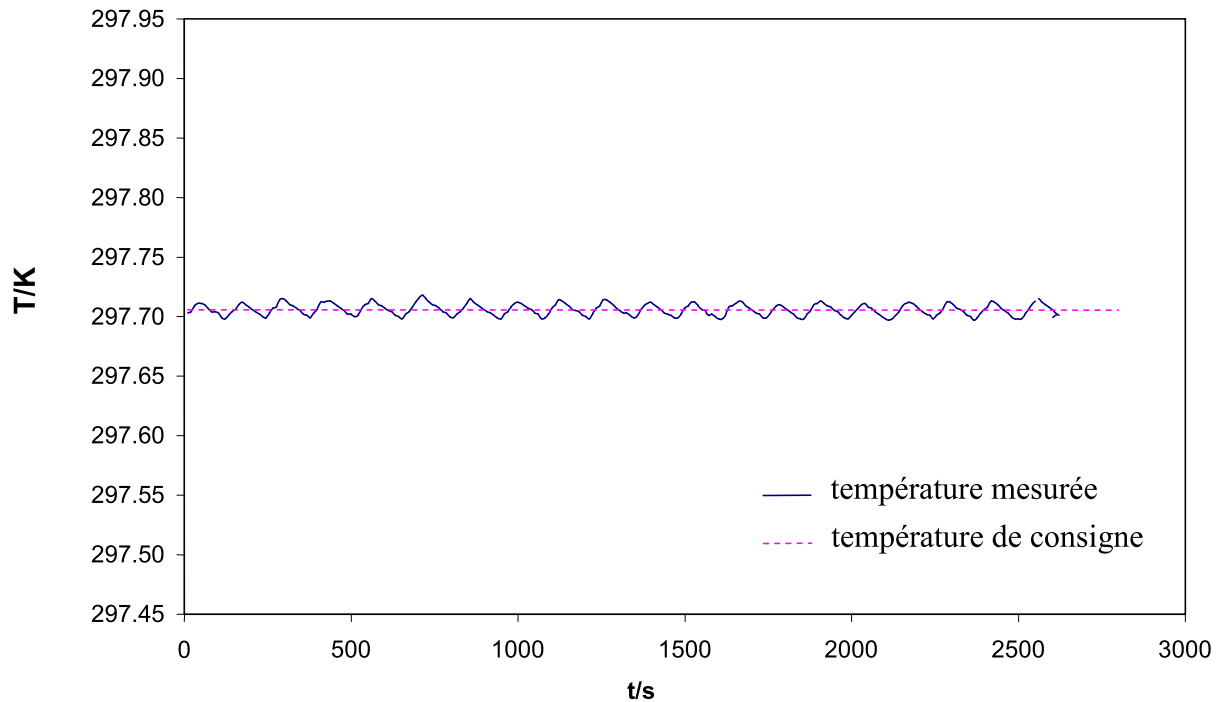


Figure 9 : test de stabilité de la température de l'eau dans la double enveloppe.

II-2-2-3 Système d'allumage

Pour le système d'allumage nous avons équipé l'appareil d'un condensateur d'une capacité $C = 100\,000\ \mu\text{F}$ chargé à 35 V qui sert à porter à incandescence le fil de platine de 0,05 mm monté sur les électrodes dans la bombe et provoquer l'inflammation. L'énergie d'allumage est déduite de la chute de tension aux bornes du condensateur :

$$\Delta U_{ign} = \frac{1}{2} C (V_I^2 - V_F^2) \quad (93)$$

La tension aux bornes du condensateur avant (V_I) e après (V_F) la mise à feu étaient mesurées par un indicateur ITI 20 de l'AOIP.

L'inflammation est transmise à l'échantillon par un fil de coton, dont l'énergie de combustion ΔU_{fuse} doit être retranchée de l'énergie totale. Le coton utilisé a une formule élémentaire $\text{CH}_{1.774}\text{O}_{0.887}$ et une énergie massique de combustion égale à $-6945\ \text{J.g}^{-1}$.

II-2-3 Etalonnage et validation

II-2-3-1 Déroulement des expériences

L'oxygène (99,9999 % molaire) a été acheté auprès d'Air Liquide. De l'eau distillée au laboratoire a été utilisée pour les mesures.

Les échantillons de l'ordre du gramme ont été pesés sur une balance ® AX205 DeltaRange Mettler Toledo (incertitude de $\pm 10\mu\text{g}$). Les masses apparentes ont été corrigées en masses effectives en utilisant les masses volumiques mesurées avec un pycnomètre à gaz 1330 AccuPyc (Micromeritics). La masse volumique de l'air était déduite des relevés de température et de pression atmosphérique effectués journalièrement. Rappelons que l'erreur de pesée due à la masse d'air déplacée par le volume de l'échantillon est égale au rapport des masses volumiques :

$$m_{app} = m_{eff} \left(1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_{ech}} \right) \quad (94)$$

Ce rapport peut atteindre 1/1000, ce qui conduirait à une erreur 100 fois supérieure à la précision des pesées.

Dans chaque expérience, 10 ml d'eau distillée ont été placés dans la bombe afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution sulfurique après la combustion. Le seau était rempli de $(3770,0 \pm 0,1)$ g d'eau distillée pesée sur une balance PB8001 Mettler-Toledo ayant une résolution de 10^{-1} g. La bombe était remplie avec de l'oxygène à la pression de 3,04 MPa et placée dans le seau. Après avoir inséré le seau dans le calorimètre, l'eau était chauffée à une température proche de 295.6 K par la résistance auxiliaire avant de commencer l'expérience.

La Figure 10 montre l'enregistrement de la température du seau calorimétrique lors d'une expérience de combustion. La période principale d'acquisition commence au moment de l'allumage et dure exactement 1200 secondes. Pour chaque expérience, la rotation de la bombe a été lancée 600 s après l'allumage et exactement 20 tours ont été effectués. Les températures ont été acquises pendant une période de 1200 secondes avant l'allumage (pré-période) et une autre période de 1200 secondes après la période principale (post-période). L'élévation de température adiabatique est calculée par le programme d'acquisition à la fin de chaque expérience selon la procédure décrite au paragraphe II-1-2-1.

L'acidité totale de la solution finale est titrée par de la soude 0,5 molaire et la teneur en acide nitrique est déduite en soustrayant la quantité d'acide sulfurique calculée en supposant une conversion totale du soufre en H_2SO_4 . L'acide nitrique est formé par l'oxydation de l'azote présent dans l'atmosphère dans la bombe et qui est nécessaire pour catalyser l'oxydation complète du soufre. L'énergie de formation de l'acide nitrique en solution ΔU_{HNO_3} a été obtenue à partir de valeurs tirées des Tables du National Bureau of Standards (Wagman et al. 1982) et soustraite de l'énergie mesurée, ainsi que l'énergie de combustion du fil de coton ΔU_{fuse} et l'énergie de mise à feu ΔU_{ign} .

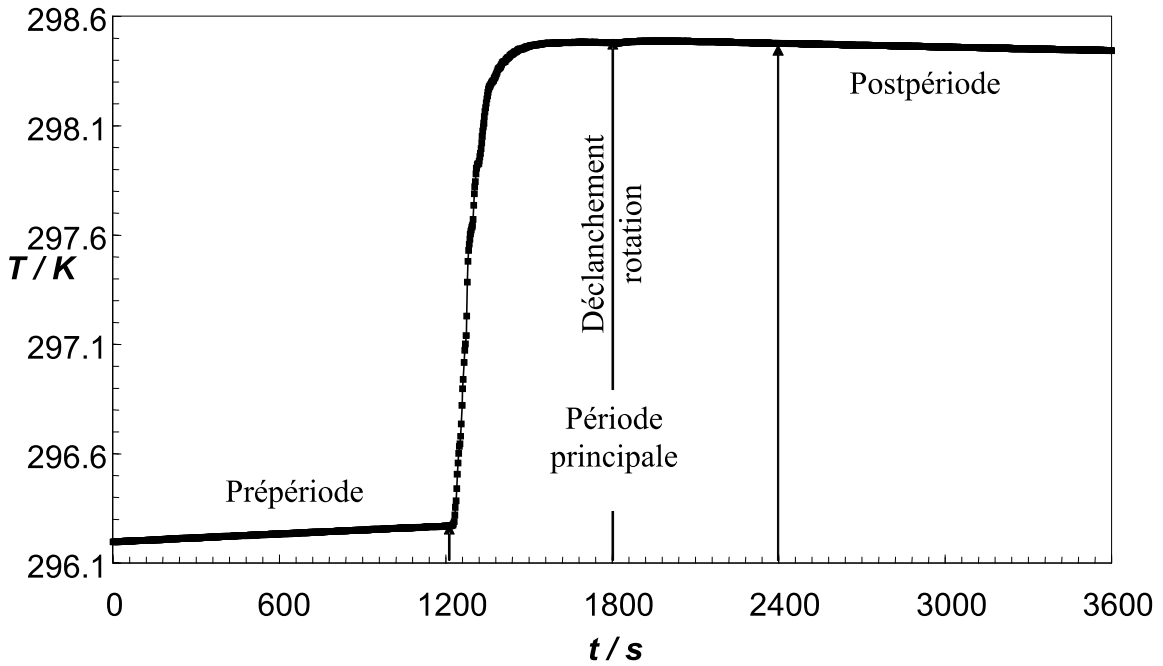


Figure 10 : enregistrement de la température lors d'une expérimentation.

II-2-3-2 Détermination de l'équivalent énergétique

Le calorimètre a été étalonné par la combustion de pastilles d'un gramme d'acide benzoïque standard (cf. formule développée dans le Tableau 10, section II-3) achetées auprès de Parr, ayant une énergie de combustion de $(26434 \pm 3) \text{ J.g}^{-1}$. Cette valeur est donnée pour des conditions expérimentales bien précises. Elle doit être corrigée pour tenir compte des conditions réelles en appliquant le facteur de correction f donné par Coops *et al.* (1956) :

$$f = 1 + 10^{-6} \left[20(P - 30) + 42 \left(\frac{m_{ab}}{V} - 3 \right) + 30 \left(\frac{m_w}{V} - 3 \right) - 45(T_i - 298.15) \right] \quad (95)$$

où P est la pression initiale dans la bombe en atmosphères, m_{ab} la masse d'acide benzoïque en grammes, V le volume de la bombe en litres, m_w la masse d'eau ajoutée en grammes et T_i la température initiale de la combustion.

Le Tableau 8 présente les résultats des 7 tests d'étalonnage réalisés. L'énergie standard de combustion de l'acide benzoïque est d'abord convertie en énergie de combustion isotherme à 298,15 K dans les conditions expérimentales réelles, en appliquant la correction ΔU_{Σ} calculée suivant la procédure donnée par Hubbard *et al.* (1956) et décrite au paragraphe II-1-2-3. Elle est ensuite ramenée aux conditions réelles de température initiale et finale de l'expérience en prenant en compte l'équivalent énergétique du contenu de la bombe dans l'état initial, ε_i et dans l'état final ε_f . ε_i comprend les capacités calorifiques des combustibles (acide benzoïque, coton), de l'eau ajoutée dans la bombe, de la coupelle de platine qui supporte l'échantillon et de l'oxygène comprimé. ε_f comprend les capacités calorifiques des produits de combustion, qu'ils se trouvent à l'état vapeur ou dissous dans l'eau, de l'eau de combustion qui s'ajoute à l'eau initiale, de la coupelle de platine et de l'oxygène résiduel.

| Exp. N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| m_{ab}/g | 1,04391 | 1,00035 | 0,99899 | 0,98891 | 1,00852 | 0,99479 | 1,03807 |
| m_{fuse}/g | 0,00232 | 0,00238 | 0,00256 | 0,00232 | 0,00271 | 0,00202 | 0,00270 |
| T_i/K | 295,7022 | 295,5580 | 295,6114 | 296,1476 | 295,6358 | 296,2449 | 295,7202 |
| T_f/K | 297,5852 | 297,3708 | 297,4193 | 297,9265 | 297,4582 | 298,0286 | 297,5930 |
| $\Delta T_{ad}/K$ | 1,8751 | 1,7968 | 1,7953 | 1,7758 | 1,8115 | 1,7861 | 1,8649 |
| $\varepsilon_i/J.K^{-1}$ | 16,15 | 16,10 | 16,10 | 16,09 | 16,11 | 16,09 | 16,15 |
| $\varepsilon_f/J.K^{-1}$ | 17,35 | 17,25 | 17,25 | 17,22 | 17,27 | 17,23 | 17,34 |
| $\Delta U_{ign}/J$ | 1,10 | 0,90 | 0,60 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,10 |
| f | 1,000900 | 1,000901 | 1,000898 | 1,000873 | 1,000898 | 1,000869 | 1,000898 |
| $\Delta U_{HNO_3}/J$ | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| $\Delta U_{fuse}/J$ | 39,35 | 40,37 | 43,42 | 39,35 | 45,96 | 34,26 | 45,79 |
| $\Delta U_{\Sigma}/J$ | 21,96 | 20,94 | 20,92 | 20,69 | 21,14 | 20,81 | 21,83 |
| ΔU_{exp} | 27652,63 | 26500,67 | 26467,40 | 26196,23 | 26722,41 | 26346,77 | 27504,06 |
| $EE/J.K^{-1}$ | 14746,89 | 14748,90 | 14742,85 | 14751,54 | 14751,46 | 14750,59 | 14748,43 |
| $\langle EE \rangle / J.K^{-1}$ | $14748,67 \pm 6,16$ | | | | | | |

m_{ab} : masse d'acide benzoïque ; m_{fuse} : masse de la mèche de coton ; T_i : température initiale ; T_f : température finale ; ΔT_{ad} : augmentation de température adiabatique ; ε_i : équivalent énergétique du contenu de l'état initial ; ε_f : équivalent énergétique du contenu de l'état final ; ΔU_{ign} : énergie d'allumage ; ΔU_{HNO_3} : énergie de formation de l'acide nitrique ; ΔU_{fuse} : énergie de combustion de la mèche de coton ; ΔU_{Σ} : correction d'état standard ; f : facteur correctif de l'énergie de combustion de l'acide benzoïque (Coops *et al.* 1956) ; EE : équivalent énergétique.

Tableau 8 : tests d'étalonnage.

Le résultat moyen obtenu est $(14748.7 \pm 6.2) J.K^{-1}$. L'incertitude correspond au double de l'écart type et représente 0.042 % de la valeur absolue. Ce résultat est très satisfaisant si on considère que l'incertitude sur la mesure de l'élévation de température adiabatique ΔT_{ad} est de $\pm 10^{-3} K$, soit environ $\pm 0,05$ % de la mesure.

II-2-3-3 Validation pour la mesure des énergies de combustion de dérivés soufrés

Pour valider la mesure des énergies de combustion de composés du soufre, nous avons réalisé des mesure sur un étalon recommandé pour cet usage (Sabbah *et al.* 1999) : le thiantrène. On trouvera la formule chimique développée du thiantrène dans le Tableau 10 de la section suivante. Le thiantrène acheté au National Institute of Standards and Technology a une pureté de 99,7% et une énergie certifiée de combustion de $-(33480 \pm 9) J.g^{-1}$. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 9.

| Exp. N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $m_{thianthrene}/g$ | 0,98536 | 0,87512 | 0,69138 | 0,59142 | 0,96939 |
| m_{fuse}/g | 0,00286 | 0,00233 | 0,00284 | 0,00262 | 0,00276 |
| T_i/K | 296,2695 | 296,5169 | 296,1928 | 296,2602 | 296,2689 |
| T_f/K | 298,4764 | 298,4770 | 297,7701 | 297,6185 | 298,4437 |
| $\Delta T_{ad}/K$ | 2,2338 | 1,9836 | 1,5691 | 1,3429 | 2,1976 |
| $\varepsilon_i/J.K^{-1}$ | 61,93 | 61,61 | 61,42 | 60,56 | 62,49 |
| $\varepsilon_f/J.K^{-1}$ | 61,03 | 60,74 | 60,65 | 59,76 | 61,69 |
| $\Delta U_{ign}/J$ | 1,00 | 0,97 | 1,06 | 1,32 | 1,45 |
| $\Delta U_{IBP}/J$ | -33082,63 | -29376,13 | -23237,33 | -19886,30 | -32546,59 |
| $\Delta U_{HNO_3}/J$ | 48,49 | 39,48 | 48,16 | 44,43 | 46,80 |
| $\Delta U_{fuse}/J$ | 37,40 | 35,94 | 38,90 | 38,03 | 36,54 |
| $\Delta U_{\Sigma}/J$ | 20,59 | 18,59 | 13,48 | 12,38 | 20,55 |
| $\Delta_c u^\circ/J.g^{-1}$ | -33466,26 | -33460,69 | -33464,65 | -33464,31 | -33467,13 |
| $\langle \Delta_c u^\circ \rangle/J.g^{-1}$ | $-33465,11 \pm 5,06$ | | | | |

$m_{thianthrene}$: masse de thianthrène ; m_{fuse} : masse de la mèche de coton ; T_i : température initiale ; T_f : température finale ; ΔT_{ad} : augmentation de température adiabatique ; ε_i : équivalent énergétique du contenu de l'état initial ; ε_f : équivalent énergétique du contenu de l'état final ; ΔU_{ign} : énergie d'allumage ; ΔU_{IBP} : énergie de combustion isotherme dans les conditions expérimentale, y compris l'énergie d'allumage ; ΔU_{HNO_3} : énergie de formation de l'acide nitrique ; ΔU_{fuse} : énergie de combustion de la mèche de coton ; ΔU_{Σ} : correction d'état standard ; $\Delta_c u^\circ$: énergie standard massique de combustion.

Tableau 9 : résultats obtenus pour l'énergie de combustion du thianthrène.

La variation d'énergie du système est donnée par le produit : $EE \cdot \Delta T_{ad}$. Cette énergie est d'abord convertie en une variation d'énergie interne isotherme à 298,15 K dans les conditions expérimentale ΔU_{IBP} en prenant en compte l'équivalent énergétique du contenu de la bombe dans l'état initial, ε_i et dans l'état final ε_f comme évoqué précédemment pour les étalonnages. ΔU_{IBP} tient compte également de l'énergie d'allumage ΔU_{ign} . L'énergie de combustion du coton ΔU_{fuse} et l'énergie de formation de l'acide nitrique ΔU_{HNO_3} sont ensuite retranchées et la correction d'état standard ΔU_{Σ} est appliqué pour arriver à l'énergie standard massique de combustion de l'échantillon $\Delta_c u^\circ$.

La valeur moyenne de $-(33465 \pm 5) J.g^{-1}$ est en accord avec la valeur de $-(33468 \pm 4) J.g^{-1}$ recommandée dans la littérature (Sabbah et al. 1999) et légèrement inférieure à celle donnée par le NIST. L'intervalle de confiance représente 0,015 % de la valeur moyenne, ce qui est bien meilleur que l'incertitude de mesure de l'élévation de température ΔT_{ad} .

II-3 Résultats

On trouvera dans le Tableau 10 les principales données sur les produits étudiés, y compris l'acide benzoïque utilisé pour la calibration et le thianthrène utilisé pour la validation.

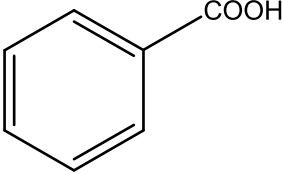
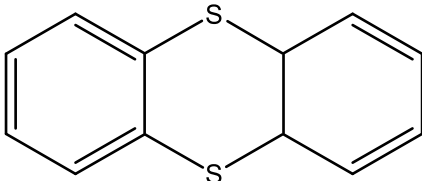
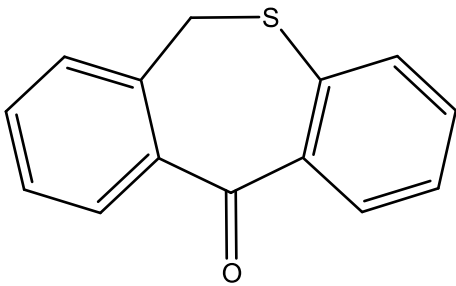
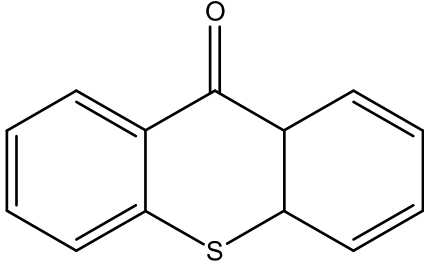
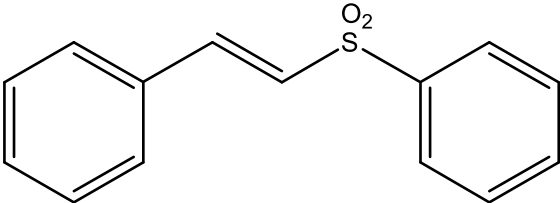
| Composé Formule brute / N° CAS Pureté / fournisseur | Formule développée |
|--|--|
| Acide benzoïque C ₇ H ₆ O ₂ / 65-85-0 Standard calorimétrique / Parr |  |
| Thianthrene C ₁₂ H ₈ S ₂ / 92-85-3 Standard calorimétrique / NIST |  |
| Dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one C ₁₄ H ₁₀ O _S / 1531-77-7 98 % / Alfa Aesar |  |
| Thioxanthone C ₁₃ H ₈ O _S / 492-22-8 98,5 % / Fluka |  |
| Phenyl- <i>trans</i> -styryl sulfone C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S / 5418-11-1 99 % / Sigma Aldrich |  |

Tableau 10 : produits utilisés pour les essais de combustion.

III-3-1 Mesures d'énergies internes standard de combustion

Plusieurs essais de combustion ont été répétés avec chaque composé. La manipulation de la bombe calorimétrique est délicate et il est fréquent que la combustion échoue, soit totalement, si l'inflammation n'est pas communiquée à l'échantillon pour une raison quelconque, soit partiellement, s'il reste des imbrûlés après combustion. La présence d'imbrûlés, en quantité si faible soit-elle, conduit à rejeter l'essai car il est impossible de donner une approximation raisonnable de leur quantité ou de l'énergie de combustion correspondante. Pour ces raisons, le nombre d'essais réussis dépasse rarement ½.

Il est possible de limiter le risque de formation d'imbrûlés en ajoutant à l'échantillon un auxiliaire de combustion, tel qu'une huile de paraffine ou du polyéthylène, qui apporte une grande quantité d'énergie au système et facilite ainsi la combustion. Cela se fait au détriment de la précision car l'énergie mesurée ne représente plus alors qu'une faible part de l'énergie de combustion totale. Nous avons donc préféré ne pas recourir à des auxiliaires de combustion.

III-3-1-1 Dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one

Onze essais ont été menés à terme et ont donné une combustion totale de l'échantillon. Deux valeurs très discordantes ont été ignorées. Le Tableau 11 rassemble les résultats obtenus lors des 9 essais retenus. La valeur moyenne de l'énergie interne standard de combustion résultante est de $(-7212,9 \pm 32,0)$ kJ.mol⁻¹. L'intervalle d'incertitude donné est égal à deux fois l'écart type observé sur les 9 mesures. L'écart type, soit 16,0 kJ.mol⁻¹, correspond à 0,22 % de la moyenne des mesures.

| Essai | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 |
|---|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| m _{composé} / g | 0,82277 | 0,75854 | 0,72361 | 0,72558 | 0,84437 | 0,72748 | 0,76836 | 0,70624 | 0,74343 |
| m _{coton} / g | 0,00265 | 0,00281 | 0,00291 | 0,00268 | 0,00287 | 0,00246 | 0,00269 | 0,00248 | 0,00282 |
| ΔT_{ad} / K | 1,8130 | 1,6701 | 1,5949 | 1,6029 | 1,8678 | 1,6049 | 1,6948 | 1,5609 | 1,6335 |
| V _{NaOH} / ml | 2,5 | 2,3 | 2,6 | 2,2 | 2,8 | 2,6 | 2,4 | 2,1 | 2,4 |
| ΔU_{ign} / J | 0,85 | 0,99 | 0,87 | 0,93 | 1,08 | 0,94 | 1,01 | 0,83 | 1,16 |
| ΔU_{Σ} / J | 450,40 | 415,81 | 419,64 | 398,08 | 475,85 | 421,26 | 425,45 | 385,23 | 414,59 |
| $-\Delta_c U^0$ kJ.mol ⁻¹ | 7210,39 | 7201,90 | 7201,43 | 7226,72 | 7234,19 | 7210,97 | 7215,07 | 7231,33 | 7184,53 |
| | Moyenne : 7212,9 ± 32,0 | | | | | | | | |

Tableau 11 : résultats des essais de combustion de la dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one.

III-3-1-2 Thioxanthone

Dans ce cas, on n'a pu mener à bien que 7 essais, parmi lesquels 3 ont dû être éliminés à cause d'une trop grande dispersion des résultats. Pour les 4 essais restants (cf. Tableau 12), on obtient une valeur moyenne d'énergie interne standard de combustion de $(-6516,7 \pm 20,8)$ kJ.mol⁻¹. L'écart type vaut ici 10,8 kJ.mol⁻¹ et représente 0,16 % des mesures.

| Essai | 2 | 3 | 5 | 7 |
|--------------------------|-------------------------|---------|---------|---------|
| m _{composé} / g | 0,77416 | 0,5707 | 0,61124 | 0,69133 |
| m _{coton} / g | 0,00269 | 0,00239 | 0,00267 | 0,00299 |
| ΔT_{ad} / K | 1,6540 | 1,2145 | 1,3021 | 1,4731 |
| V _{NaOH} / ml | 3,5 | 2,3 | 2,5 | 2,5 |
| ΔU_{ign} / J | 1,07 | 1,07 | 0,85 | 0,96 |
| ΔU_{Σ} / J | 508,02 | 359,19 | 386,75 | 417,49 |
| $-\Delta_c U^0$ | 6529,60 | 6505,65 | 6511,66 | 6519,72 |
| kJ.mol ⁻¹ | Moyenne : 6516,7 ± 20,8 | | | |

Tableau 12 : résultats des essais de combustion de la thioxanthone.

III-3-1-3 Phenyl-trans-styryl sulfone

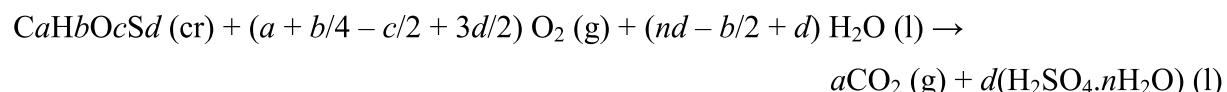
7 essais ont abouti à une combustion totale et 6 valeurs cohérentes d'énergie standard de combustion ont pu être obtenues. Le Tableau 13 rassemble les résultats : l'énergie moyenne de combustion vaut (-7411,0 ± 36,8) kJ.mol⁻¹. L'écart type de 18,4 kJ.mol⁻¹ représente 0,25 % de la moyenne des mesures.

| Essai | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| m _{composé} / g | 0,58635 | 0,5946 | 0,7491 | 0,99305 | 0,74027 | 0,77423 |
| m _{coton} / g | 0,00337 | 0,00216 | 0,00243 | 0,00238 | 0,00288 | 0,0027 |
| ΔT_{ad} / K | 0,023184 | 0,029505 | 0,009777 | 0,005147 | 0,001152 | 0,002052 |
| V _{NaOH} / ml | 2,2 | 2,1 | 3,1 | 3,7 | 2,8 | 2,7 |
| ΔU_{ign} / J | 1,09 | 1,07 | 1,14 | 1,21 | 1,10 | 1,25 |
| ΔU_{Σ} / J | 367,47 | 365,17 | 484,81 | 617,85 | 463,87 | 472,42 |
| $-\Delta_c U^0$ | 7413,08 | 7409,26 | 7397,69 | 7397,90 | 7446,41 | 7401,82 |
| kJ.mol ⁻¹ | Moyenne : 7411,0 ± 36,8 | | | | | |

Tableau 13 : résultats des essais de combustion de la phenyl-trans-styryl sulfone.

III-3-2 Calcul des enthalpies standard de combustion et de formation

La réaction considérée après application des corrections d'état standard est la combustion idéale isotherme à 298,15 K :



La dilution de référence pour la solution sulfurique finale correspond par convention à 115 moles d'eau pour 1 mole d'acide ($n = 115$). Les gaz étant des gaz parfaits dans l'état standard, l'enthalpie standard de combustion se déduit de l'énergie interne standard de combustion par la relation :

$$\Delta_c H_{298,15K}^0 = \Delta_c U_{298,15K}^0 + \Delta_c (PV)_{298,15K} = \Delta_c U_{298,15K}^0 + 298,15 \cdot R \cdot \Delta_c n_G \quad (96)$$

$\Delta_c n_G$ représente la variation du nombre de moles de gaz au cours de la combustion idéale, soit : $\Delta_c n_G = -b/4 + c/2 - 3d/2$. On néglige la variation de volume des phases condensées par rapport à celle de la phase gaz.

L'enthalpie standard de formation s'obtient en application du premier principe de la thermodynamique par la relation :

$$\Delta_f H_{298,15K}^0 = a\Delta_f H_{298,15K}^0(\text{CO}_2) + d\Delta_f H_{298,15K}^0(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) + (b/2 - d)\Delta_f H_{298,15K}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_{298,15K}^0 \quad (97)$$

Les enthalpies standard de formation des espèces CO_2 (g) ($\Delta_f H^0 = -393,509 \text{ kJ.mol}^{-1}$), H_2O (l) ($\Delta_f H^0 = -285,830 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et de l'acide sulfurique en solution dans 115 H_2O ($\Delta_f H^0 = -887,811 \text{ kJ.mol}^{-1}$), proviennent des Tables du National Bureau of Standards (Wagman et al. 1982). Les enthalpies standard de combustion et de formation calculées pour les trois composés testés sont reportées dans le Tableau 14.

| Composé | Formule brute | $\Delta_c U^0$ kJ.mol^{-1} | $\Delta_c n_G$ | $\Delta_c H^0$ kJ.mol^{-1} | $\Delta_f H^0$ kJ.mol^{-1} |
|--------------------------------------|--|--|----------------|--|--|
| Dibenzo[b,e]thiepin-11(6H)-one | $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}$ | -7212,9 $\pm 32,0$ | -3,5 | -7221,6 $\pm 32,0$ | -604,5 $\pm 32,0$ |
| Thioxanthone | $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}$ | -6516,7 $\pm 20,8$ | -3 | -6524,1 $\pm 20,8$ | -622,6 $\pm 20,8$ |
| Phenyl- <i>trans</i> -styryl sulfone | $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ | -7411,0 $\pm 36,8$ | -3,5 | -7419,7 $\pm 36,8$ | -692,2 $\pm 36,8$ |

Tableau 14 : enthalpies standard de combustion et de formation des composés étudiés.

Comme on le verra dans les chapitres suivants, le travail sur les méthodes prédictives à porté sur les dérivés liquides à température ambiante, pour lesquels on a pu rassembler un nombre conséquent de données de référence. Il ne nous a pas été possible, pour des raisons de temps, de mettre au point un protocole opératoire pour la combustion des liquides, plus complexe car il faut enfermer l'échantillon dans un récipient combustible étanche pour éviter toute vaporisation. Pour ces raisons, nos mesures ne pourront être intégrées à la base de données qui servira au développement des modèles de calcul.

Cependant, le travail réalisé permettra de développer dans le futur des mesures sur les composés du soufre, mais aussi des halogènes et d'autres éléments qui ne sont pas accessibles aux équipements calorimétriques standard.

Références bibliographiques du chapitre II

- Coops, J., Jessup, R. S., van Ness, K., (1956) "Calibration of calorimeters for reaction in a bomb at constant volume". Rossini, F. D., éditeur. Experimental Thermochemistry, Vol. 1. Interscience, New York. pp. 27-58.
- Cox, J.D. (1963) "The Calorimetry of combustion and related reactions: organic compounds". Symposium on Thermodynamics and Thermochemistry. Lund, Suède, 18-23 juillet 1963.
- Cox, J. D., Gundry, H. A., Harrop, D., Head, A.J. (1969) "Thermodynamic properties of fluorine compounds 9. Enthalpies of formation of some compounds containing the pentafluorophenyl group." J. Chem. Thermodynamics 1(1): 77-87.
- Ducros, M., Tachoire, H., (1979). "Calorimétrie de combustion à volume constant dans l'oxygène". Clechet, P., Ducros, M., Tachoire, H., éditeurs. Cahiers de thermodynamique chimique, Tome I. Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Paris. pp. 55-96.
- Ellaite, M., Dalmazzone, D. (2009). "Modernization and validation of an isoperibol rotating bomb calorimeter for the measurement of energies of combustion of sulphur compounds." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry In Press. DOI: 10.1007/s10973-009-0555-9.
- Good, W. D., Scott, D. W., Waddington, G. (1956). "Combustion Calorimetry of Organic Fluorine Compounds by a Rotating-Bomb Method" J. Phys. Chem 60(8): 1080-1089.
- Gundry, H. A. and A. J. Head (1978). "Thermodynamic properties of aliphatic halogen compounds 4. The enthalpy of combustion of 1,1,1,2-tetrachloroethane." J. Chem. Thermodynamics 10(2): 195-200.
- Head J., Good W. D. (1979) "Combustion of liquid/solid organic compounds with non-metallic hetero-atoms". Sunner, S. et Månsson, M., editeurs. Combustion Calorimetry. Vol. 1. Pergamon Press, Oxford ; Chapitre 9.
- Hu, A. T. and G. C. Skinke (1969). "Combustion calorimetry of some chlorinated organic compounds." J. Chem. Thermodynamics 1(6): 507-513.
- Hu, A. T., Sinke, G. C., Mintz, M. J., (1972). "The enthalpy of formation of 1,1,1-trichloroethane from enthalpy of combustion and equilibrium studies." J. Chem. Thermodynamics 4(2): 239-245.
- Hubbard, W. N., Katz, C., Waddington, G. (1954). "A Rotating Combustion Bomb for Precision Calorimetry. Heats of Combustion of Some Sulfur-Containing Compounds." J. Phys. Chem 58(2): 142-152.
- Hubbard, W. N., Scott, D. W., Waddington, G. (1954). "Reduction to Standard States (at 25°) of Bomb Calorimetric Data for Compounds of Carbon, Hydrogen, Oxygen and Sulfur." J. Phys. Chem 58(2): 152-162.
- Hubbard, W.N., Scott, D.W., Waddington, G. (1956) "Standard states and corrections for combustions in a bomb at constant volume". Rossini, F.D., éditeur. Experimental Thermochemistry. Vol. 1. Interscience, New York. pp. 75-128.

- Månsson, M. (1969). "Non-bonded oxygen-oxygen interactions in straight-chain compounds." *J. Chem. Thermodynamics* 1(2): 141-151.
- Månsson, M., B. Ringner, Sunner, S., (1971). "The enthalpies of combustion and formation of some simple chloroalkanes and chloroalkenes 1,1,1-Trichloroethane and 1,1-dichloroethene." *J. Chem. Thermodynamics* 3(4): 547-551.
- Ribeiro da Silva, M. A. V., Monte, M. J. S., Matos, M. A. R. (1989a). "Enthalpies of combustion, vapour pressures, and enthalpies of sublimation of 8-hydroxyquinoline, 5-nitro- 8-hydroxyquinoline, and 2-methyl-8-hydroxyquinoline." *J. Chem. Thermodynamics* 21(2): 159-166.
- Ribeiro da Silva, M. D. M. C., Souza, P., Pilcher, G. (1989b). "Enthalpies of combustion of thiobenzamide, N, N-dimethylthiobenzamide, and N, N-diethylthiobenzamide." *J. Chem. Thermodynamics* 21(2): 173-178.
- Ribeiro da Silva, M. A. V., Lobo Ferreira, A. I. M. C., Moreno, A. R. G. (2009a). "Experimental and computational thermochemical study of the dichloronitrobenzene isomers." *J. Chem. Thermodynamics* 41: 904–910.
- Ribeiro da Silva, M. A. V., Santos A. F. L. O. M. (2009b). "Calorimetric study of methyl and ethyl 2-thiophenecarboxylates and ethyl 2- and 3-thiopheneacetates." *J. Chem. Thermodynamics* 41(8): 926–931.
- Ribeiro da Silva, M. A. V., Lobo Ferreira, A. I. M. C., Cabral J. I. T. A., Santos A. F. L. O. M., Moreno A. R. G., Galvão, T. L. P., Rocha, I. M., Fernandes, P. M. V., Salgueiro, S. Q., de Moura, V. A. F., Oliveira, I. M. S. C., Coteló, P. C., Ribeiro, M. R. A. (2009c). "Experimental and computational thermochemical study of the tri-, tetra-, and pentachloronitrobenzene isomers." *J. Chem. Thermodynamics* 41(9): 984-991.
- Ribeiro da Silva, M. A. V., Lobo, F. A. I. M. C. (2009d). "Experimental standard molar enthalpies of formation of some methylbenzenediol isomers." *J. Chem. Thermodynamics* 41: 1096–1103.
- Roux, M. V., Dávalos, J. Z., Jiménez, P., Flores, H., Saiz, J.-L., Abboud, J.-L. M., Juaristi, E. (1999a). "Structural effects on the thermochemical properties of sulfur compounds: I. Enthalpy of combustion, vapour pressures, enthalpy of sublimation, and standard molar enthalpy of formation in the gaseous phase of 1,3- dithiane." *J. Chem. Thermodynamics* 31: 635–646.
- Roux, M. V., Jiménez, P., Dávalos, J. Z., Notario, R., Abboud, J.-L. M. (1999b). "Thermochemistry of neutral and protonated 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-thione (thiocamphor)." *J. Chem. Thermodynamics* 31: 1457–1467.
- Roux, M. V., Temprado, M., Jiménez, P., Dávalos, J. Z., Notario, R., Guzmán-Mejía, R., Juaristi, E. (2003). "Calorimetric and Computational Study of Thiacyclohexane 1-Oxide and Thiacyclohexane 1,1- Dioxide (Thiane Sulfoxide and Thiane Sulfone). Enthalpies of Formation and the Energy of the S=O Bond." *J. Org. Chem.* 68(5): 1762-1770.
- Roux, M. V., Temprado, M., Jiménez, P., Notario, R., Guzmán-Mejía, R., Juaristi, E. (2004a). "Calorimetric and Computational Study of 1,3- Dithiacyclohexane 1,1-Dioxide (1,3-Dithiane Sulfone)." *J. Org. Chem.* 69: 1670-1675.
- Roux, M. V., Temprado, M., Jiménez, P., Dávalos, J. Z., Notario, Martín-Valcárcel, G., Garrido, L.R., Guzmán-Mejía, R., Juaristi, E. (2004b). "Thermochemistry of 1,3-Dithiacyclohexane 1-Oxide (1,3-Dithiane Sulfoxide): Calorimetric and Computational Study." *J. Org. Chem.* 69: 5454-5459.

- Roux, M. V., Temprado, M., Jimenez, P., Foces-Foces, C., Notario, R., Verevkin, S. P., Liebman, J. F., (2006a). "Thermochemistry of 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid." *J. Phys. Chem* 110(45): 12477-12483.
- Roux, M. V., Temprado, M., Jimenez, P., Notario, R., Guzman-Mejia, R., Juaristi, E., (2006b). "Calorimetric and Computational Study of 1,4- Dithiacyclohexane 1,1-Dioxide (1,4-Dithiane Sulfone)." *J. Org. Chem.* 71(7): 2581-2586.
- Roux, M. V., Temprado, M., Notario, R., Chickos, J. S., Da Silva M. A., (2007a). "Experimental and Computational Thermochemical Study of 2- and 3-Thiopheneacetic Acid Methyl Esters." *J. Phys. Chem. A* 111(24): 5280-5286.
- Roux, M. V., Temprado, M., Jimenez, P., Notario, R., Chickos, J. S., Da Silva, M. A., (2007b). "Thermochemistry of 2- and 3-Acetylthiophenes: Calorimetric and Computational Study." *J. Phys. Chem. A* 111(43): 11084 11092.
- Roux, M. V., M. Temprado, Jimenez, P., Notario, R., Guzman-Mejia, R. Juaristi, E. (2007c). "Calorimetric and Computational Study of 1,3-and 1,4-Oxathiane Sulfones." *J. Org. Chem.* 72(4): 1143-1147.
- Sabbah, R., An Xu-Wu, Chickos, J. S., Planas Leitão, M. L., Roux, M. V., Torres, L. A. (1999). "Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis." *Thermochimica Acta* 331(2): 93–204.
- Skinner, H. A. (1962). *Experimental thermochemistry Volume II*. New York, John Wiley & Sons.
- Skinner, H. A. (1979). "Combustion calorimetry of organometallic compounds". Dans : Sunner, S. et Månsson, M., éditeurs. *Combustion Calorimetry*. Vol. 1. Oxford: Pergamon Press; Chapitre 11.
- Sunner, S., (1979). "Basic principles of combustion calorimetry". Sunner, S. et Månsson, M., éditeurs. *Experimental Chemical Thermodynamics*. Vol. 1. Pergamon Press, Oxford. Chapitre 2.
- Washburn, E. W. (1933). "Standard States for Bomb Calorimetry" *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 10: 525-528.
- Temprado, M., Roux, M. V., Jimenez, P., Foces-Foces, C., Notario, R., (2008). "Thermochemistry of 2- and 3-Thiopheneacetic Acids: Calorimetric and Computational Study." *J. Phys. Chem. A* 112(41): 10378–10385.
- Waddington, G., Sunner, S., Hubbard, W. N. (1956) "Combustion in a bomb of organic sulphur compounds". Rossini, F. D., éditeur. *Experimental Thermochemistry*. Vol. 1. Interscience, New York. pp. 149-179.
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., Nuttall, R. L., (1982). "The NBS tables of chemical thermodynamic properties." *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11: Supplement N°2.

Chapitre III - Extension de la méthode de Benson au calcul des enthalpies de formation des dérivés soufrés à l'état liquide

Ce chapitre présente les extensions que nous avons apportées à la méthode des contributions de groupes de Benson pour la prédiction des enthalpies standard de formation des composés du soufre dans l'état liquide. Pour cela deux approches sont possibles. L'approche indirecte consiste à prédire dans un premier temps les enthalpies de formation dans l'état gazeux en utilisant les contributions de groupes établies par Benson, puis à retrancher l'enthalpie de vaporisation obtenue par l'une ou l'autre des méthodes décrites au premier chapitre. La méthode directe consiste à déterminer des contributions de groupes de Benson à l'enthalpie de formation à l'état liquide. C'est cette seconde approche que nous présentons ici.

III-1 Obtention des groupes de Benson

III-1-1 Constitution de la base de données

Nous avons choisi d'étudier un ensemble de molécules constituées des éléments C, H, O et S. La banque de données constituée comporte 418 molécules $C_xH_yO_zS_t$ représentant une large gamme de familles chimiques comme le montre le Tableau 15.

| Nombre de composés | Formule brute | % par rapport au total |
|--------------------|----------------------------------|------------------------|
| 164 | C_xH_yS | 39% |
| 69 | $C_xH_yS_2$ | 17% |
| 58 | C_xH_yOS | 14% |
| 44 | $C_xH_yO_2S$ | 11% |
| 41 | $C_xH_yO_3S$ | 10% |
| 42 | $C_xH_yO_4S$ | 10% |
| 418 | $C_xH_yO_zS_t$ | 100% |

Tableau 15 : répartition des différents composés $C_xH_yO_zS_t$ de la banque de données.

400 molécules de cette banque de donnée ont servi à la détermination des contributions de groupes. Les 18 restantes seront utilisées pour valider la méthode et tester son caractère prédictif. Ces 18 molécules de validation ont été choisies en respectant la répartition statistique du Tableau 15. On y retrouve par exemple un groupe de 7 composés de formule brute C_xH_yS (soit environ 39 % de l'échantillon) représentant de manière fidèle les différentes familles chimiques de la population totale. On a obtenu l'échantillon de validation en procédant de même pour les autres groupes de composés.

L'ensemble des 400 composés utilisés pour la détermination des contributions de groupe par optimisation sont reportées dans l'annexe 1. Les valeurs de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K, de ces composés ont été tirées de la base de données du National Institut of Standards and Technology (NIST 2004).

III-1-2 Calcul des groupes

Chaque molécule a été découpée en groupe de Benson selon les règles que nous avons vues dans le paragraphe I-2-3.

Plusieurs corrections liées à la structure ont été ajoutées. Le premier type des corrections est lié aux interactions gauches qui résultent des interactions stériques entre deux groupements en position 1-4 (Benson 1976). On a différencié plusieurs types d'interactions gauches selon les groupements concernés : gauche C-C, gauche C-S, gauche C-O et gauche S-O. Le Tableau 16 montre un exemple de molécule contenant deux types d'interactions gauches.

Une correction de structure a été ajoutée afin de représenter l'interaction entre les groupements en position 'cis' par rapport à une double liaison.

La présence de cycles dans la structure chimique du composé entraîne une correction qui dépend du nombre de maillons du cycle (C3, C4, C5, C6, et C7). Afin de différencier entre les cycles qui contiennent une double liaison et des cycles simples nous avons considéré une correction liée à la présence de double liaison au sein d'un cycle, que nous avons appelée « insaturation » et qui vient s'ajouter à celle du cycle.

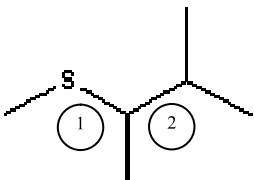
| Composé | Groupes et corrections de structure |
|---|--|
| CAS : 53897511 3,4-dimethyl-2-thiapentane Formule brute : $C_6H_{14}S$ | 3 C-(C)(H) ₃ 1 C-(C) ₃ (H) 1 C-(H) ₃ (S) 1 C-(C) ₂ (H)(S) 1 S-(C) ₂ |
|  | 2 corrections gauches C-C 1 correction gauche C-S |

Tableau 16 : exemple de découpage d'une molécule (3,4-diméthyl-2-thiapentane) en groupes de Benson.

On a déterminé les contributions à l'enthalpie standard de formation en phase liquide des 53 groupes listés dans le Tableau 17 et des 11 corrections de structure regroupées dans le

Tableau 18. Les valeurs obtenues sont celles qui minimisent la fonction objectif F , égale à la somme des carrés des écarts entre les valeurs des enthalpies standards de formation en phase liquide à 298 K tirées de la littérature et celles calculées par la méthode d'estimation :

$$F = \sum_{i=1}^{400} \left(\Delta_f H_{Liq}^0 (litt.)_i - \Delta_f H_{Liq}^0 (est.)_i \right)^2 \quad (98)$$

| Groupes | Contributions kJ.mol ⁻¹ | Groupes | Contributions kJ.mol ⁻¹ |
|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| C-(C)(H)3 | -47,43 | C-(C)(H)2(SO ₂) | -33,37 |
| C-(C)2(H)2 | -25,52 | C-(C)2(H)(SO ₂) | -21,24 |
| C-(C)3(H) | -10,97 | C-(C)3(SO ₂) | -16,58 |
| C-(C)4 | -0,57 | CO-(C)(S) | -51,74 |
| C-(Cd)(H)3 | -59,86 | Cd-(H)2 | 18,22 |
| C-(C)(Cd)(H)2 | -28,06 | Cd-(H)(S) | 41,16 |
| C-(C)2(Cd)(H) | -14,04 | Cd-(H)(SO ₂) | 36,89 |
| C-(Cd)(H)2(SO ₂) | -41,30 | Cd-(C)(SO ₂) | 58,18 |
| C-(CO)(H)3 | -51,74 | Cd-(C)(H) | 41,47 |
| C-(H)3(O) | -63,77 | Cd-(C)2 | 73,38 |
| C-(C)(H)2(O) | -54,73 | Cd-(C)(Cd) | 18,53 |
| C-(C)2(H)(O) | -48,33 | Cd-(C)(S) | 65,85 |
| C-(C)3(O) | -42,26 | Cd-(Cd)(H) | -5,57 |
| C-(H)3(S) | -83,82 | O-(C)(SO) | -53,09 |
| C-(C)(H)2(S) | -64,23 | O-(C)(SO ₂) | -30,63 |
| C-(C)2(H)(S) | -50,20 | S-(C)(H) | 38,05 |
| C-(C)3(S) | -35,81 | S-(C)2 | 103,72 |
| C-(C)(H)(S)2 | -86,47 | S-(C)(S) | 51,66 |
| C-(H)2(S)2 | -101,89 | S-(CO)(C) | -51,74 |
| C-(C)2(S)2 | -73,26 | S-(Cd)(C) | 94,15 |
| C-(Cd)(H)2(S) | -60,93 | S-(Cd)2 | 6,50 |
| C-(C)(Cd)(H)(S) | -24,01 | SO-(C)2 | -125,20 |
| C-(H)3(SO) | -39,84 | SO-(O)2 | -25,84 |
| C-(C)(H)2(SO) | -29,35 | SO ₂ -(C)2 | -352,06 |
| C-(C)2(H)(SO) | -15,42 | SO ₂ -(O)2 | -14,88 |
| C-(C)3(SO) | -10,92 | SO ₂ -(C)(Cd) | -334,38 |
| C-(H)3(SO ₂) | -42,72 | | |

Tableau 17 : nouvelles contributions de groupe de Benson pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K pour les composés C_xH_yO_zS_t.

| Groupe | Contributions kJ.mol ⁻¹ |
|--------------|---------------------------------------|
| C3 | 66,45 |
| C4 | 75,35 |
| C5 | 5,93 |
| C7 | 13,84 |
| C6 | -4,73 |
| insaturation | -3,31 |
| gauche C-C | 2,14 |
| gauche C-S | 1,46 |
| gauche C-O | 1,03 |
| gauche S-O | -132,72 |
| cis | 5,96 |

Tableau 18 : corrections de structures pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298 K pour les composés C_xH_yO_zS_t par la méthode de Benson.

Les résultats complets des estimations obtenues grâce à ces valeurs de contributions ainsi que les écarts par rapport aux valeurs de la littérature sont reportées à l'Annexe 2. On trouvera dans la section suivante une analyse de ces résultats, qui seront ensuite comparés à ceux d'une méthode existante basée sur une approche similaire.

III-2 Analyse des résultats d'estimation

III-2-1 Représentation des valeurs de la base de données

On s'intéresse dans un premier temps aux résultats obtenus sur les 400 composés ayant servi à établir les contributions. Dans ce qui suit, on donne une analyse statistique de ces résultats et on examine plus particulièrement les cas pour lesquels la méthode donne les plus mauvaises estimations.

III-2-1-1 Résultat global

Le Tableau 19 résume les résultats d'estimation. La représentation des écarts pour l'ensemble des 400 composés de la banque de données est donnée par la Figure 11.

| | |
|--------------------------------------|--------|
| Ecart type / kJ.mol^{-1} | 2,47 |
| Ecart minimal / kJ.mol^{-1} | -20,11 |
| Ecart maximal / kJ.mol^{-1} | 20,12 |

Tableau 19 : résultats de l'optimisation sur les 400 composés.

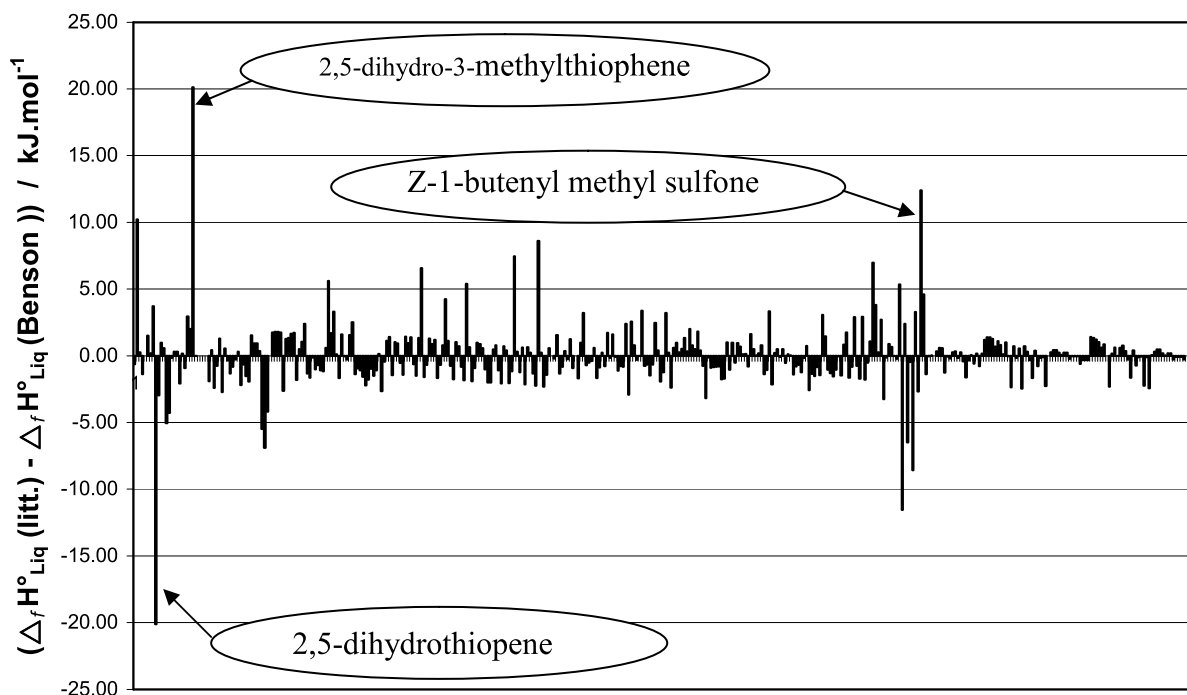


Figure 11 : écarts entre enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K calculées par la méthode de Benson et celles de la littérature pour les 400 molécules $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{S}_t$ utilisées pour l'optimisation.

On notera que, les enthalpies de formation étant exprimées par rapport à un état de référence, seuls les écarts absolus sont pertinents. L'estimation a donné un écart inférieur ou égal à 2 kJ.mol⁻¹, en valeur absolue, pour 83 % des molécules étudiées. Pour 12,75 % des molécules cet écart absolu est compris entre 2 et 5 kJ.mol⁻¹. Pour 3 % des composés il est compris entre 5 et 10 kJ.mol⁻¹.

III-2-1-2 Cas particuliers

Pour 5 molécules (1,25% de la population), on obtient un écart absolu d'estimation supérieur à 10 kJ.mol⁻¹. Les composés correspondants sont présentés dans le Tableau 20. On y trouve en majorité des composés contenant une double liaison et/ou un cycle. Ces résultats ne mettent pas en évidence de biais systématique. Au contraire, des molécules de structures voisines présentent des écarts importants aussi bien dans le sens de la sous-estimation que dans celui de la surestimation. Dans le cas des dérivés proches du thiophène, on notera que la base de données contient un grand nombre de composés de structure proche pour lesquels l'écart d'estimation est très faible (cf. Annexe 2), tandis que pour d'autres (2- et 3-ethylthiophène) on observe des écarts intermédiaires (-5,48 et -6,89 kJ.mol⁻¹ respectivement).


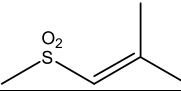
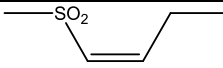

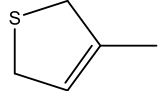
| Composé | Formule chimique | $\Delta_f H^0$ (litt.) kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0$ (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|--|---|--|---|-------------------------------|
| thiacyclopropane C ₂ H ₄ S |  | 51,92 | 41,71 | 10,21 |
| 2-methyl-1-methylsulfonyl-1-propene C ₅ H ₁₀ O ₂ S |  | -401,40 | -389,86 | -11,55 |
| (Z) 1-butenyl methyl sulfone C ₅ H ₁₀ O ₂ S |  | -359,20 | -371,59 | 12,40 |
| 2,5-dihydrothiophene C ₄ H ₆ S |  | 47,32 | 67,43 | -20,10 |
| 2,5-dihydro-3-methylthiophene C ₅ H ₈ S |  | 59,60 | 39,48 | 20,12 |

Tableau 20 : composés pour lesquels l'écart de d'estimation des enthalpies standard de formation en phase liquide est supérieure à 10 kJ.mol⁻¹.

III-2-2 Prédiction des valeurs pour l'échantillon de test

Le Tableau 21 rassemble les prédictions obtenues pour les 18 molécules constituant notre échantillon de test. L'analyse de ces résultats présentée dans le Tableau 22 montre que, sur l'ensemble des 18 composés, l'écart moyen vaut -1 kJ.mol⁻¹ et l'écart type près de 9 kJ.mol⁻¹. Cette valeur assez élevée est due à un écart très important, voisin de -34 kJ.mol⁻¹, observé pour le 2,3-dihydrothiophene. Cela confirme les observations faites précédemment sur la difficulté de représenter correctement les enthalpies de formation de certains dérivés appartenant à cette famille.

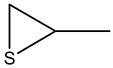
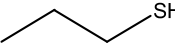

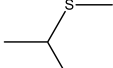
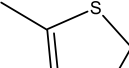
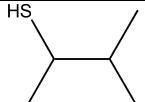

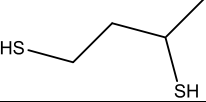
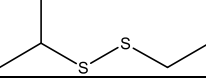
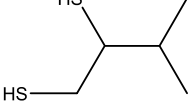
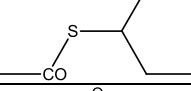
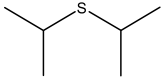
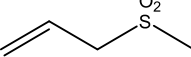
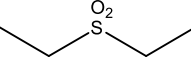
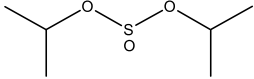
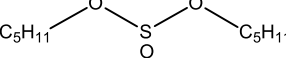
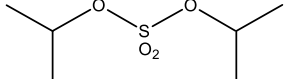
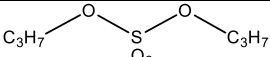
| Composé | Formule chimique | $\Delta_f H^0$ (litt.) kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0$ (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|--|---|--|---|-------------------------------|
| methyl-thiirane C3H6S |  | 11,59 | 8,31 | 3,28 |
| 1-propanethiol C3H8S |  | -99,54 | -99,13 | -0,41 |
| 2,3-dihydrothiophene C4H6S |  | 53,26 | 87,10 | -33,84 |
| 3-methyl-2-thiabutane C4H10S |  | -124,39 | -123,70 | -0,69 |
| 2,3-dihydro-5-methylthiophene C5H8S |  | 60,90 | 51,92 | 8,98 |
| 3-methyl-2-butanethiol C5H12S |  | -158,50 | -161,14 | 2,64 |
| 3,3-dimethylthiacyclopentane C6H12S |  | -136,10 | -139,75 | 3,65 |
| 1,3-butanedithiol C4H10S2 |  | -108,20 | -109,15 | 0,95 |
| 2-methyl-3,4-dithiahexane C5H12S2 |  | -150,70 | -151,94 | 1,24 |
| 3-methyl-1,2-butanedithiol C5H12S2 |  | -136,10 | -137,76 | 1,66 |
| sec-butyl ethanethioate C6H12OS |  | -322,80 | -322,22 | -0,58 |
| diisopropyl sulfoxide C6H14OS |  | -340,60 | -339,93 | -0,67 |
| allyl methyl sulfone C4H8O2S |  | -371,10 | -373,49 | 2,39 |
| diethyl sulfone C4H10O2S |  | -515,20 | -507,83 | -7,37 |
| diisopropyl sulfite C6H14O3S |  | -681,90 | -681,77 | -0,13 |
| dipentyl sulfite C10H22O3S |  | -755,20 | -754,88 | -0,32 |
| diisopropyl sulfate C6H14O4S |  | -891,40 | -891,32 | -0,08 |
| dipropyl sulfate C6H14O4S |  | -861,60 | -862,35 | 0,75 |

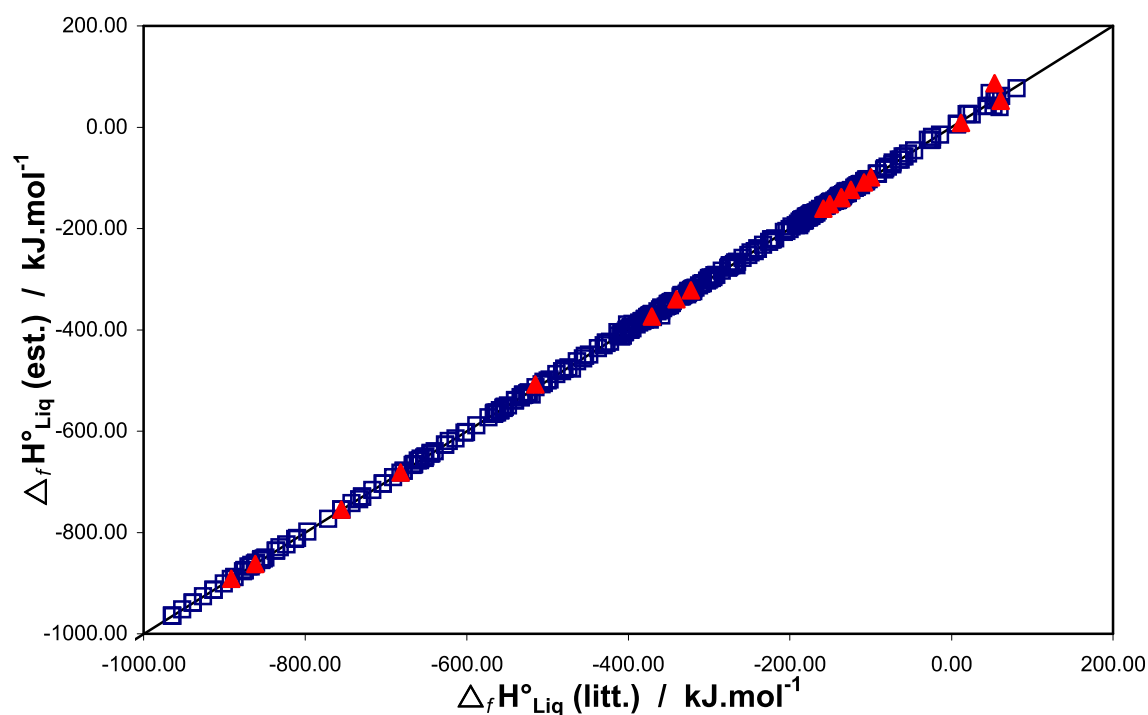
Tableau 21 : prédictions des enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K réalisées à l'aide des contributions de groupes de Benson pour les 18 composés C_xH_yO_zS_t de l'échantillon de validation

En retirant ce composé de l'échantillon de test, on obtient, pour 17 composés sur 18, des écarts qui s'étendent de -7 kJ.mol^{-1} à $+9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour un écart type de l'ordre de 3 kJ.mol^{-1} , ce qui est proche du résultat observé avec les 400 molécules de référence.

| Echantillon | 18 | 17 |
|--------------------------------------|--------|-------|
| Ecart type / kJ.mol^{-1} | 8,76 | 3,21 |
| Ecart minimal / kJ.mol^{-1} | -33,85 | -7,37 |
| Ecart maximal / kJ.mol^{-1} | +8,96 | +8,96 |

Tableau 22 : statistique sur les résultats d'estimation obtenus avec l'échantillon de validation (18 : échantillon complet, 17 : échantillon sans le 2,3-dihydrothiophène).

La Figure 12 donne une illustration de la qualité des estimations d'enthalpie standard de formation par la méthode de Benson que ce soit en représentation, pour les composés utilisés pour l'optimisation, ou en prédiction, pour les 18 composés de l'échantillon de validation.



□ : 400 molécules utilisées pour l'optimisation. ▲ : 18 molécules utilisées pour la validation.

Figure 12 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase liquide à 298 K obtenues par la méthode de Benson (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses).

III-3 Comparaison avec une méthode analogue

Dans cette partie nous comparons les prédictions obtenues par les contributions de groupe que nous avons déterminées avec celles obtenues par la méthode de Dolmaski et Hearing (1993).

| Groupes | Contributions kJ.mol ⁻¹ | Groupes | Contributions kJ.mol ⁻¹ |
|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| C-(C)(H)3 | -47,61 | CO-(C)(S) | -152,76 |
| C-(C)2(H)2 | -25,73 | Cd-(H)2 | 21,75 |
| C-(C)3(H) | -4,77 | Cd-(H)(S) | 31,05 |
| C-(C)4 | 17,99 | Cd-(H)(SO ₂) | n. d. |
| C-(Cd)(H)3 | -47,61 | Cd-(C)(SO ₂) | n. d. |
| C-(C)(Cd)(H)2 | -25,73 | Cd-(C)(H) | 31,05 |
| C-(C)2(Cd)(H) | -5,02 | Cd-(C)2 | 31,16 |
| C-(Cd)(H)2(SO ₂) | -49,05 | Cd-(C)(Cd) | 30,42 |
| C-(CO)(H)3 | -47,61 | Cd-(C)(S) | n. d. |
| C-(H)3(O) | -47,61 | Cd-(Cd)(H) | 22,18 |
| C-(C)(H)2(O) | -35,80 | O-(C)(SO) | n. d. |
| C-(C)2(H)(O) | -21,00 | O-(C)(SO ₂) | n. d. |
| C-(C)3(O) | 0,79 | S-(C)(H) | 0,06 |
| C-(H)3(S) | -47,61 | S-(C)2 | 29,82 |
| C-(C)(H)2(S) | -26,77 | S-(C)(S) | 14,36 |
| C-(C)2(H)(S) | -6,07 | S-(CO)(C) | n. d. |
| C-(C)3(S) | 16,69 | S-(Cd)(C) | n. d. |
| C-(C)(H)(S)2 | n. d. | S-(Cd)2 | n. d. |
| C-(H)2(S)2 | n. d. | SO-(C)2 | -108,98 |
| C-(C)2(S)2 | n. d. | SO-(O)2 | n. d. |
| C-(Cd)(H)2(S) | -32,44 | SO ₂ -(C)2 | -341,14 |
| C-(C)(Cd)(H)(S) | n. d. | SO ₂ -(O)2 | n. d. |
| C-(H)3(SO) | -47,61 | SO ₂ -(C)(Cd) | n. d. |
| C-(C)(H)2(SO) | -36,88 | Cycles et corrections | |
| C-(C)2(H)(SO) | n. d. | Thiacyclopropane | 75.32 |
| C-(C)3(SO) | 0,97 | Thiacyclobutane | 74.55 |
| C-(H)3(SO ₂) | -47,61 | Thiacyclopentane | 2.08 |
| C-(C)(H)2(SO ₂) | -33,76 | 2,5-dihydrothiophene | 19.96 |
| C-(C)2(H)(SO ₂) | n. d. | -CH3 tertiaire | -2.18 |
| C-(C)3(SO ₂) | 2,00 | -CH3 quaternaire | -4.39 |

Tableau 23 : contributions de groupe de Domalski.

La méthode de Domalski et Hearing repose elle aussi sur la méthode de Benson, mais avec une particularité pour le traitement des interactions répulsives engendrées par les atomes d'hydrogène des groupes méthyles liés à des carbones tertiaires ou quaternaires. On donne dans le Tableau 23 les valeurs de contributions de groupes de Domalski et Hearing correspondant aux 53 groupes déterminés précédemment. On voit qu'un grand nombre d'entre elles ne sont pas disponibles. Ce manque de données nous a contraint à restreindre la comparaison à un ensemble de 76 composés répartis comme le montre le Tableau 24.

| | |
|--------------|----|
| C_xH_yS | 44 |
| $C_xH_yS_2$ | 19 |
| C_xH_yOS | 8 |
| $C_xH_yO_2S$ | 5 |

Tableau 24 : composition de l'ensemble de composés utilisés pour la comparaison.

Les résultats obtenus pour les 76 composés sont reportés dans le Tableau 25. La Figure 14 illustre la performance des deux méthodes. L'analyse statistique de ces résultats montre qu'avec nos contributions de groupe on arrive à une meilleure estimation des enthalpies standard de formation en phase liquide, par rapport aux résultats de la méthode de Domalski, avec un écart-type moins élevé et une dispersion plus faible entre les écarts extrêmes.

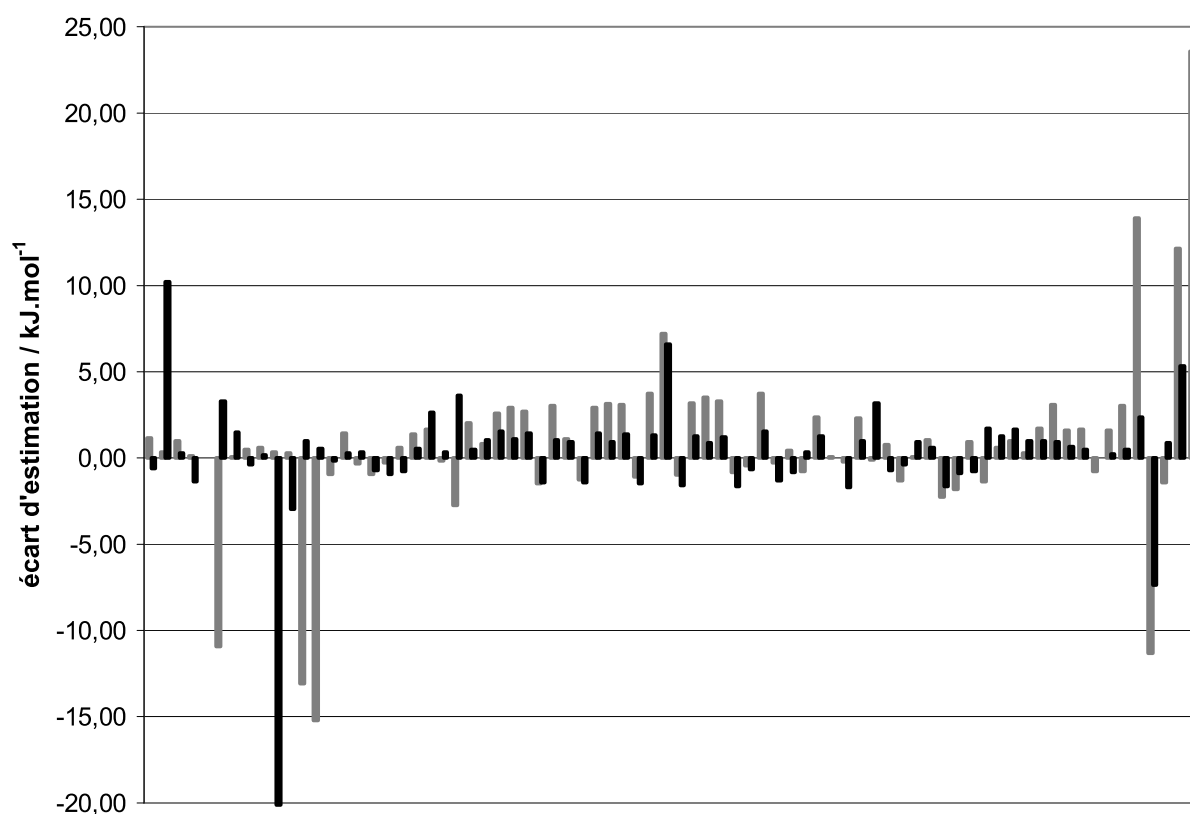


Figure 13 : écarts sur les enthalpies standard de formation en phase liquide à 298,15 K, estimées par notre méthode (en noir) et par la méthode de Dolmaski (en gris) pour les 76 molécules $C_xH_yO_zS_t$.

| Composé | Formule chimique | Litt. $\Delta_f H^0_{\text{Liq}}$ kJ.mol ⁻¹ | Notre Travail | | Domalski | |
|------------------------------|--|--|---|-------------------------------|---|-------------------------------|
| | | | $\Delta_f H^0_{\text{Liq}}$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{\text{Liq}}$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
| methanethiol | CH ₄ S | -46,40 | -45,77 | -0,63 | -47,55 | 1,15 |
| thiacyclopropane | C ₂ H ₄ S | 51,92 | 41,71 | 10,21 | 51,60 | 0,32 |
| ethanethiol | C ₂ H ₆ S | -73,35 | -73,61 | 0,26 | -74,32 | 0,97 |
| 2-thiapropene | C ₂ H ₆ S | -65,27 | -63,91 | -1,36 | -65,40 | 0,13 |
| thiacyclobutane | C ₃ H ₆ S | 25,10 | 25,10 | 0,00 | 25,10 | 0,00 |
| 2-methylthiirane | C ₃ H ₆ S | 11,59 | 8,31 | 3,28 | 22,51 | -10,92 |
| 2-propanethiol | C ₃ H ₈ S | -105,52 | -107,01 | 1,49 | -105,59 | 0,07 |
| 1-propanethiol | C ₃ H ₈ S | -99,54 | -99,13 | -0,41 | -100,05 | 0,51 |
| 2-thiabutane | C ₃ H ₈ S | -91,59 | -91,75 | 0,16 | -92,17 | 0,58 |
| 2,5-dihydrothiopene | C ₄ H ₆ S | 47,32 | 67,43 | -20,11 | 47,00 | 0,32 |
| thiacyclopentane | C ₄ H ₈ S | -72,80 | -69,84 | -2,96 | -73,10 | 0,30 |
| 2-ethylthiirane | C ₄ H ₈ S | -14,10 | -15,07 | 0,97 | -1,04 | -13,06 |
| 2,2-dimethylthiirane | C ₄ H ₈ S | -24,180 | -24,73 | 0,55 | -8,94 | -15,24 |
| 2-methyl-2-propanethiol | C ₄ H ₁₀ S | -140,21 | -140,05 | -0,16 | -139,25 | -0,96 |
| 1-butanethiol | C ₄ H ₁₀ S | -124,35 | -124,65 | 0,30 | -125,78 | 1,43 |
| 3-thiapentane | C ₄ H ₁₀ S | -119,29 | -119,60 | 0,31 | -118,94 | -0,35 |
| 3-methyl-2-thiabutane | C ₄ H ₁₀ S | -124,39 | -123,70 | -0,69 | -123,44 | -0,95 |
| 2-thiapentane | C ₄ H ₁₀ S | -118,20 | -117,27 | -0,93 | -117,90 | -0,30 |
| 1-pentanethiol | C ₅ H ₁₂ S | -150,92 | -150,17 | -0,75 | -151,51 | 0,59 |
| 2-thiahexane | C ₅ H ₁₂ S | -142,26 | -142,79 | 0,53 | -143,63 | 1,37 |
| 3-methyl-2-butanethiol | C ₅ H ₁₂ S | -158,50 | -161,14 | 2,64 | -160,15 | 1,65 |
| 3-thiahexane | C ₅ H ₁₂ S | -144,81 | -145,12 | 0,31 | -144,67 | -0,14 |
| 3,3-dimethylthiacyclopentane | C ₆ H ₁₂ S | -136,10 | -139,75 | 3,65 | -133,38 | -2,72 |
| 1-hexanethiol | C ₆ H ₁₄ S | -175,20 | -175,69 | 0,49 | -177,24 | 2,04 |
| 4-thiaheptane | C ₆ H ₁₄ S | -169,58 | -170,63 | 1,05 | -170,40 | 0,82 |
| 2-thiaheptane | C ₆ H ₁₄ S | -166,77 | -168,31 | 1,54 | -169,36 | 2,59 |
| 1-heptanethiol | C ₇ H ₁₆ S | -200,08 | -201,21 | 1,13 | -202,97 | 2,89 |
| 2-thiaoctane | C ₇ H ₁₆ S | -192,40 | -193,83 | 1,43 | -195,09 | 2,69 |
| 3-thiaoctane | C ₇ H ₁₆ S | -197,60 | -196,15 | -1,45 | -196,13 | -1,47 |
| 1-octanethiol | C ₈ H ₁₈ S | -225,70 | -226,72 | 1,02 | -228,70 | 3,00 |
| 5-thianonane | C ₈ H ₁₈ S | -220,75 | -221,67 | 0,92 | -221,86 | 1,11 |
| 3-thianonane | C ₈ H ₁₈ S | -223,10 | -221,67 | -1,43 | -221,86 | -1,24 |
| 2-thianonane | C ₈ H ₁₈ S | -217,90 | -219,34 | 1,44 | -220,82 | 2,92 |
| 1-nonanethiol | C ₉ H ₂₀ S | -251,30 | -252,24 | 0,94 | -254,43 | 3,13 |
| 2-thiadecane | C ₉ H ₂₀ S | -243,50 | -244,86 | 1,36 | -246,55 | 3,05 |
| 3-thiadecane | C ₉ H ₂₀ S | -248,70 | -247,19 | -1,51 | -247,59 | -1,11 |
| 1-decanethiol | C ₁₀ H ₂₂ S | -276,44 | -277,76 | 1,32 | -280,16 | 3,72 |
| 6-thiaundecane | C ₁₀ H ₂₂ S | -266,14 | -272,71 | 6,57 | -273,32 | 7,18 |
| 3-thiaundecane | C ₁₀ H ₂₂ S | -274,30 | -272,71 | -1,59 | -273,32 | -0,98 |
| 2-thiaundecane | C ₁₀ H ₂₂ S | -269,10 | -270,38 | 1,28 | -272,28 | 3,18 |
| 1-undecanethiol | C ₁₁ H ₂₄ S | -302,40 | -303,28 | 0,88 | -305,89 | 3,49 |
| 2-thiadodecane | C ₁₁ H ₂₄ S | -294,70 | -295,90 | 1,20 | -298,01 | 3,31 |
| 3-thiadodecane | C ₁₁ H ₂₄ S | -299,90 | -298,23 | -1,67 | -299,05 | -0,85 |
| 2-undecanethiol | C ₁₁ H ₂₄ S | -309,70 | -309,02 | -0,68 | -309,25 | -0,45 |
| 2,3-dithiabutane | C ₂ H ₆ S ₂ | -62,76 | -64,30 | 1,54 | -66,50 | 3,74 |
| 1,2-ethanedithiol | C ₂ H ₆ S ₂ | -53,70 | -52,37 | -1,33 | -53,42 | -0,28 |

Tableau 25 : résultats d'estimation des enthalpies de formation à l'état liquide par notre méthode et par la méthode de Domalski et Hering pour 76 composés C_xH_yO_zS_r.

| Composé | Formule chimique | Litt. $\Delta_f H^0_{\text{Liq}}$ kJ.mol ⁻¹ | Notre Travail | | Domalski | |
|---------------------------------------|------------------|--|---|-------------------------------|---|-------------------------------|
| | | | $\Delta_f H^0_{\text{Liq}}$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{\text{Liq}}$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
| 1,2-propanedithiol | C3H8S2 | -83,30 | -83,63 | 0,33 | -82,51 | -0,79 |
| 2,3-dithiapentane | C3H8S2 | -90,90 | -92,15 | 1,25 | -93,27 | 2,37 |
| 3,4-dithiahexane | C4H10S2 | -120,00 | -119,99 | -0,01 | -120,04 | 0,04 |
| 1,4-butanedithiol | C4H10S2 | -105,10 | -103,40 | -1,70 | -104,88 | -0,22 |
| 2,3-dithiahexane | C4H10S2 | -116,70 | -117,67 | 0,97 | -119,00 | 2,30 |
| 2,3-butanedithiol | C4H10S2 | -111,70 | -114,89 | 3,19 | -111,60 | -0,10 |
| 2-méthyl-1,3-propanedithiol | C4H10S2 | -107,20 | -106,49 | -0,71 | -107,98 | 0,78 |
| 1,2-butanedithiol | C4H10S2 | -107,40 | -107,01 | -0,39 | -106,06 | -1,34 |
| 1,3-butanedithiol | C4H10S2 | -108,20 | -109,15 | 0,95 | -108,24 | 0,04 |
| 2-méthyl-3,4-dithiapentane | C4H10S2 | -123,50 | -124,09 | 0,59 | -124,54 | 1,04 |
| 2-méthyl-1,2-propanedithiol | C4H10S2 | -116,20 | -114,53 | -1,67 | -113,96 | -2,24 |
| 1,1-butanedithiol | C4H10S2 | -107,90 | -107,01 | -0,89 | -106,06 | -1,84 |
| 1,5-pentanedithiol | C5H12S2 | -129,70 | -128,92 | -0,78 | -130,61 | 0,91 |
| 2,4-pentanedithiol | C5H12S2 | -138,70 | -140,41 | 1,71 | -137,33 | -1,37 |
| 2-méthyl-3,4-dithiahexane | C5H12S2 | -150,70 | -151,94 | 1,24 | -151,31 | 0,61 |
| 3-méthyl-1,2-butanedithiol | C5H12S2 | -136,10 | -137,76 | 1,66 | -137,07 | 0,97 |
| diméthyl sulfoxyde | C2H6OS | -203,90 | -204,88 | 0,98 | -204,20 | 0,30 |
| éthyl méthyl sulfoxyde | C3H8OS | -239,40 | -240,36 | 0,96 | -241,08 | 1,68 |
| diéthyl sulfoxyde | C4H10OS | -274,90 | -275,85 | 0,95 | -277,96 | 3,06 |
| méthyl propyl sulfoxyde | C4H10OS | -265,20 | -265,88 | 0,68 | -266,81 | 1,61 |
| butyl méthyl sulfoxyde | C5H12OS | -290,90 | -291,40 | 0,50 | -292,54 | 1,64 |
| méthyl tert-butyl sulfoxyde | C5H12OS | -312,40 | -312,43 | 0,03 | -311,62 | -0,78 |
| méthyl pentyl sulfoxyde | C6H14OS | -316,70 | -316,92 | 0,22 | -318,27 | 1,57 |
| butyl éthyl sulfoxyde | C6H14OS | -326,40 | -326,89 | 0,49 | -329,42 | 3,02 |
| allyl méthyl sulfone | C4H8O2S | -371,10 | -373,47 | 2,37 | -385,00 | 13,90 |
| diéthyl sulfone | C4H10O2S | -515,20 | -507,83 | -7,37 | -503,88 | -11,32 |
| méthyl propyl sulfone | C4H10O2S | -497,30 | -498,18 | 0,88 | -495,85 | -1,45 |
| allyl éthyl sulfone | C5H10O2S | -406,60 | -411,95 | 5,35 | -418,76 | 12,16 |
| 2-méthyl-3-(méthylsulfonyl)-1-propène | C5H10O2S | -413,30 | -404,73 | -8,57 | -436,89 | 23,59 |
| Ecart type / kJ.mol ⁻¹ | | | 3,33 | | 4,85 | |
| Ecart minimal / kJ.mol ⁻¹ | | | -20,11 | | -15,24 | |
| Ecart maximal / kJ.mol ⁻¹ | | | 10,21 | | 23,59 | |

Tableau 25 (suite) : résultats d'estimation des enthalpies de formation à l'état liquide par notre méthode et par la méthode de Domalski et Hearing pour 76 composés C_xH_yO_zS_r.

Une analyse plus fine montre que les écarts extrêmes ne sont pas obtenus sur les mêmes composés avec les deux méthodes. Ainsi, trois dérivés du thiirane présentent un écart fortement négatif avec la méthode de Domalski mais sont assez bien représentés par notre méthode. Les valeurs prédites par la méthode concurrente pour certaines sulfones présentent une forte dispersion, alors qu'elles sont correctement traitées par notre méthode. A l'inverse, le thiacyclopropane et le 2,5-dihydrothiophène sont très bien représentés par la méthode de Domalski et Hearing alors que notre méthode présente des écarts importants.

A part des différences minimales dues à des paramètres plus ou moins bien ajustés, les deux méthodes peuvent apparaître comme quasiment équivalentes. Rappelons toutefois que les contributions établies dans ce travail sont beaucoup plus complètes que celles de Domalski.

Références bibliographiques du chapitre III

- Domalski, E. S., Hearing, E. D. (1993). "Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K", J. Phys. Chem. Ref. Data 22(4): 805.
- Frenkel, M., Yan, X., Dong, Q., Hong, X. (2003). NIST/TRC Table Database.
- Frenkel, M., Yan, X., Dong, Q., Hong, X. (2004). NIST/TRC Table Database.
- Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Pfinztal, (2004). ICT- Thermochemical Database.

Chapitre IV – Calcul ab initio des enthalpies de formation des composés soufrés dans les états gazeux et condensés

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons les calculs ab initio réalisés sur une sélection de molécules soufrées et l'exploitation qui en a été faite dans le but d'optimiser l'estimation prédictive des enthalpies standard de formation à l'état gaz. Dans la seconde partie sont présentés les résultats de la prédiction des enthalpies de changement d'état par une approche apparentée à la méthode de Politzer décrite au chapitre I, qui donnent accès aux enthalpies de formation dans l'état liquide.

IV-1 Enthalpies de formation standard à l'état gaz parfait

IV-1-1 Mise en œuvre des calculs

La mise en œuvre du calcul quantique ab initio pouvant facilement paraître abstraite, on décrit rapidement dans ce qui suit quelques aspects pratiques du travail réalisé.

IV-1-1-1 Matériel et logiciels

Les calculs ont été réalisés sur une plate-forme AMD Athlon 64 bits monoprocesseur fonctionnant sous le système d'exploitation Suse Linux 10.1 afin de pouvoir utiliser la version UNIX de GaussianTM, moins limitée dans sa gestion de la mémoire que la version Windows.

La version Gaussian 03 de 2005 a été utilisée, en association avec l'interface graphique GaussView version 4. L'intérêt d'utiliser une interface graphique est de générer automatiquement les fichiers d'entrée de Gaussian. Ces fichiers contiennent les informations sur les tâches à effectuer et une description sous forme matricielle des molécules traitées. A titre d'exemple le Tableau 26 présente le fichier correspondant à l'optimisation géométrique de la molécule de 1,4-butanedithiol ($\text{H-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-H}$).

La ligne commençant par un # indique sous forme de mots-clés la tâche demandée à Gaussian. Il s'agit ici de la recherche de la conformation stable (opt \equiv optimization) par la théorie DFT hybride B3LYP associée au jeu de base 6-31G. Le mot-clé « geom=connectivity » spécifie le mode de représentation de la molécule.

La ligne suivante comporte le titre de la tâche.

Dans la section suivante sont tout d'abord spécifiées la charge (0) et la multiplicité de spin (1). Commence ensuite la description de la molécule, sous forme de « matrice Z », définissant la position des atomes les uns par rapport aux autres par les longueurs des liaisons, la mesure des angles entre liaisons et la mesure des angles dièdres. On trouve, sur 16 lignes successives:

Ligne 1 : l'atome de carbone qui sert d'origine à la description ;

Ligne 2 : le premier hydrogène, distant de l'élément 1 de la longueur B1 ;

Ligne 3 : le second hydrogène, distant de l'élément 1 de la longueur B2, les segments B1 et B2 formant un angle de mesure A1 ;

Ligne 4 : le second carbone, distant de l'élément 1 de la longueur B3, les segments B2 et B3 formant un angle de mesure A2 et les angles A1 et A2 décrivant un angle dièdre de mesure D1 ...

Les valeurs des variables B_i ($i = 1$ à 15), en Å, A_j ($j = 1$ à 14) et D_k ($k = 1$ à 13), en degrés, sont ensuite données.

```
# opt b3lyp/6-31g geom=connectivity
1,4-butanedithiol
0 1
C
H      1          B1
H      1          1          B2      2          A1
C      1          B3      2          A2      3          D1
H      4          B4      1          A3      2          D2
H      4          B5      1          A4      2          D3
C      4          B6      1          A5      2          D4
H      7          B7      4          A6      1          D5
H      7          B8      4          A7      1          D6
C      7          B9      4          A8      1          D7
H     10          B10     7          A9      4          D8
H     10          B11     7          A10     4          D9
S     10          B12     7          A11     4          D10
H     13          B13    10          A12     7          D11
S      1          B14     4          A13              7
D12
H     15          B15     1          A14              4          D13

B1      1.07000000
B2      1.07000000
B3      1.54000000
B4      1.07000000
B5      1.07000000
B6      1.54000000
B7      1.07000000
B8      1.07000000
B9      1.54000000
B10     1.07000000
B11     1.07000000
B12     1.78000000
B13     1.31000000
B14     1.78000000
B15     1.31000000
```

Tableau 26 : exemple de fichier d'entrée Gaussian.

| | |
|----------------------------|---------------|
| A1 | 109.47122063 |
| A2 | 109.47122063 |
| A3 | 109.47122063 |
| A4 | 109.47122063 |
| A5 | 109.47122063 |
| A6 | 109.47122063 |
| A7 | 109.47122063 |
| A8 | 109.47122064 |
| A9 | 109.47122063 |
| A10 | 109.47122063 |
| A11 | 109.47122063 |
| A12 | 109.47122063 |
| A13 | 109.47122064 |
| A14 | 109.47122063 |
| D1 | -120.00000000 |
| D2 | 180.00000000 |
| D3 | -60.00000000 |
| D4 | 60.00000000 |
| D5 | 60.00000000 |
| D6 | -60.00000000 |
| D7 | -180.00000000 |
| D8 | 60.00000000 |
| D9 | -60.00000000 |
| D10 | -180.00000000 |
| D11 | -180.00000000 |
| D12 | -180.00000000 |
| D13 | -180.00000000 |
| 1 2 1.0 3 1.0 4 1.0 15 1.0 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 5 1.0 6 1.0 7 1.0 | |
| 5 | |
| 6 | |
| 7 8 1.0 9 1.0 10 1.0 | |
| 8 | |
| 9 | |
| 10 11 1.0 12 1.0 13 1.0 | |
| 11 | |
| 12 | |
| 13 14 1.0 | |
| 14 | |
| 15 16 1.0 | |
| 16 | |

Tableau 26 (suite) : exemple de fichier d'entrée Gaussian.

Enfin, apparaît la connectivité de la molécule, c'est-à-dire la nature des liaisons formées entre les atomes. Ainsi, le carbone 1 est lié à l'hydrogène 2, à l'hydrogène 3, au carbone 4 et au soufre 15 par autant de liaisons simples (1.0). Le carbone 4 est lié aux hydrogènes 5 et 6 et au carbone 7, le carbone 7 aux hydrogènes 8 et 9 et au carbone 10, le carbone 10 aux hydrogène 11 et 12 et au soufre 13, le soufre 13 à l'hydrogène 14 et le soufre 15 à l'hydrogène 16. Les liaisons formées par les éléments monovalents (hydrogènes 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 14 et 16) ne sont pas rappelées car elles apparaissent sur les lignes consacrées aux autres atomes.

Au-delà de quelques atomes, la constitution d'un tel fichier devient très fastidieuse et, surtout, source de nombreuses erreurs. GaussView construit le fichier d'entrée à partir d'une représentation graphique du composé réalisée à l'aide d'outils de dessin moléculaire intuitifs, simplifiant ainsi grandement la mise en oeuvre. Un outil de vérification et de nettoyage permet de s'assurer que la structure proposée ne présente pas d'aberration. De cette façon, la structure générée par GaussView est généralement proche, d'un point de vue géométrique, de la solution recherchée. Ce point est important car il permet d'optimiser le temps de

convergence et de limiter le risque de convergence vers une solution métastable (minimum local) ou un état stationnaire (point de selle).

IV-1-1-2 Calculs réalisés

Les options de calculs offertes par le logiciel sont nombreuses. On décrit ci-dessous celles qui sont directement en rapport avec ce travail.

a. Calcul d'énergie

Il s'agit du calcul de l'énergie de configuration électronique de la molécule telle qu'elle est représentée dans le fichier d'entrée, sans optimisation géométrique.

b. Optimisation

Gaussian recherche la conformation de plus basse énergie et calcule l'énergie correspondante.

c. Fréquences

Ce calcul se fait généralement sur une conformation déjà optimisée. Les fréquences de vibration de la molécule sont évaluées en plus de l'énergie de configuration électronique, ainsi que l'énergie au point zéro et l'énergie thermique. Le fichier de sortie comprend une section intitulée « Thermochemistry », dont on peut voir un exemple dans le Tableau 27.

Par défaut, les calculs sont effectués à 298,15 K et 1 atm. Des options permettent de changer ces conditions. On trouve l'information utile repérée en gras dans le Tableau 27, à savoir l'enthalpie moléculaire totale, résultant de la somme de l'énergie électronique, de l'énergie de vibration au point zéro, de l'énergie thermique et du terme kT .

Une autre application du calcul des fréquences des modes vibratoires de la molécule est de permettre de confirmer que la convergence s'est bien faite sur une conformation stable, c'est-à-dire un minimum sur la surface d'énergie potentielle. Il est en effet possible que la solution de l'optimisation corresponde à un état stationnaire, aussi dénommé point de selle, qui est un minimum par rapport à certaines directions de la surface et un maximum par rapport aux autres. Dans ce cas, une ou plusieurs fréquences de vibration sont des nombres imaginaires et cette situation est aisément repérée dans le fichier de sortie généré par Gaussian.

d. Optimisation + fréquences

Cette option permet de réaliser dans une même opération les étapes *b.* et *c.* Ces calculs doivent être menés séparément si on souhaite effectuer l'optimisation géométrique avec un niveau de théorie différent de celui employé pour les calculs d'énergie. Dans le cas contraire, on aura recours à l'option *d.*

 - Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000

Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 4 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 5 has atomic number 1 and mass 1.00783

Molecular mass: 16.03130 amu.

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

| | 1 | 2 | 3 |
|----------------|----------|----------|----------|
| EIGENVALUES -- | 11.25458 | 11.25458 | 11.25458 |
| X | 0.99978 | 0.00000 | 0.02079 |
| Y | -0.02079 | 0.00000 | 0.99978 |
| Z | 0.00000 | 1.00000 | 0.00000 |

This molecule is a spherical top.

Rotational symmetry number 12.

Rotational temperatures (Kelvin) 7.69587 7.69587 7.69587

Rotational constants (GHZ): 160.35610 160.35610 160.35610

Zero-point vibrational energy 126012.7 (Joules/Mol)

30.11776 (Kcal/Mol)

Vibrational temperatures: 2187.41 2187.41 2187.41 2503.15 2503.15
 (Kelvin) 4585.04 4719.36 4719.36 4719.36

Zero-point correction= 0.047996 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.050845

Thermal correction to Enthalpy= 0.051790

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.030702

Sum of electronic and zero-point Energies= -39.928882

Sum of electronic and thermal Energies= -39.926032

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -39.925088*

Sum of electronic and thermal Free Energies= -39.946176

| | E (Thermal) KCal/Mol | CV Cal/Mol-Kelvin | S Cal/Mol-Kelvin |
|---------------|-------------------------|----------------------|---------------------|
| Total | 31.906 | 6.234 | 44.383 |
| Electronic | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Translational | 0.889 | 2.981 | 34.261 |
| Rotational | 0.889 | 2.981 | 10.081 |
| Vibrational | 30.129 | 0.273 | 0.041 |

*En gras : enthalpie totale H^H en Hartree par molécule.

Tableau 27 : extrait du fichier résultat d'un calcul d'optimisation et de fréquences, réalisé par Gaussian sur la molécule de méthane.

IV-1-1-3 Choix du modèle chimique

Comme on a pu le voir dans le Chapitre I, le choix du modèle chimique, c'est-à-dire d'une association d'un niveau de théorie avec un jeu de fonctions de base conditionne la qualité des résultats et le coût des calculs en termes de temps CPU et de mémoire requise.

a. Niveau de théorie

Notre objectif étant de pouvoir traiter des molécules de taille conséquente, de l'ordre de 20 à 30 atomes lourds, seule la théorie DFT est appropriée. L'approche hybride de Becke (B3LYP) a été retenue car elle est la plus universellement utilisée en thermochimie.

b. Jeu de fonctions de base

Le choix du jeu de base laisse plus de liberté. Il est facile de comprendre qu'un jeu de fonctions de base minimal (cf. I-3-1) permettra de représenter des molécules correspondant à une géométrie simple. Par exemple, la molécule de méthane pourra se satisfaire d'un jeu de base n'offrant pour le carbone que les orbitales atomiques (OA) de valence 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z. En effet, la combinaison de ces OA donne quatre orbitales hybrides sp³, orientées dans l'espace selon les sommets d'un tétraèdre régulier, ce qui correspond précisément à la géométrie de la molécule. Pour représenter correctement une molécule dont les angles et les longueurs de liaison présentent une distorsion par rapport à cette géométrie idéale, le jeu de base doit offrir des degrés de liberté supplémentaires sous la forme de fonctions additionnelles autorisant une déformation des orbitales. Il semble donc évident de retenir un jeu de base étendu et polarisé.

Le choix de recourir ou non à des fonctions diffuses ou de haut moment angulaire est tout sauf évident a priori et résulte d'un compromis entre la précision recherchée et le temps de calcul acceptable. Pour effectuer ce choix, nous avons réalisé des tests sur un jeu restreint de 27 molécules (13 alcanes, 6 thiols et dithiols, 8 thio- et dithioalcanes). Le Tableau 28 montre les résultats obtenus pour le calcul des enthalpies de formation avec deux jeux de base : 6-31G(d,p) et 6-311+G(3df,2p). Le premier est un jeu de fonctions de base étendu à deux tailles d'orbitales, incluant des fonctions de polarisation de symétrie d pour les atomes lourds et de symétrie p pour l'hydrogène. Le second est un jeu étendu à trois tailles d'orbitales, incluant une fonction diffuse sur les atomes lourds et des fonctions de polarisation à haut moment angulaire pour les atomes lourds et l'hydrogène.

Il résulte de ce test que les différences observées sont relativement minimales, puisque l'écart type passe de 9 kilojoules par mole avec le jeu le plus simple à 7,5 kilojoules par mole avec le jeu le plus complet. En revanche, le temps de calcul total est multiplié par près de 20, passant de 81 000 secondes (22 heures CPU) à 1 600 000 secondes (18 jours CPU) pour le même traitement. Qui plus est, les deux plus grosses molécules de la sélection n'ont pas pu être traitées par le second modèle, la convergence n'ayant jamais pu être obtenue.

Le jeu de base 6-31G(d,p) donne donc des résultats satisfaisants pour un coût calcul raisonnable et se révèle plus apte à traiter les grosses molécules. Notons que ceci confirme les conclusions d'autres auteurs (Osmont 2007a, 2007c).

| Composé | Formule | $\Delta_f H^0_{\text{exp}}$ kJ/mol | B3LYP/6-31G(d,p) | | | B3LYP/6-311+G(3df,2p) | | |
|------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------------------|
| | | | $\Delta_f H^0_{\text{est}}$ kJ/mol | écart kJ/mol | t_{CPU} s | $\Delta_f H^0_{\text{est}}$ kJ/mol | écart kJ/mol | t_{CPU} s |
| Méthane | CH ₄ | -74,47 | -82,57 | -8,10 | 15 | -67,71 | 6,76 | 59 |
| Ethane | C ₂ H ₆ | -83,85 | -95,56 | -11,71 | 36 | -83,29 | 0,56 | 264 |
| Propane | C ₃ H ₈ | -104,68 | -115,36 | -10,68 | 358 | -106,20 | -1,52 | 1242 |
| Butane | C ₄ H ₁₀ | -126,78 | -134,98 | -8,20 | 737 | -128,72 | -1,94 | 3063 |
| Isobutane | C ₄ H ₁₀ | -134,18 | -138,42 | -4,24 | 613 | -132,81 | 1,37 | 3077 |
| Pentane | C ₅ H ₁₂ | -146,94 | -154,37 | -7,43 | 1754 | -150,78 | -3,84 | 6559 |
| Isopentane | C ₅ H ₁₂ | -153,55 | -154,10 | -0,55 | 1525 | -150,78 | 2,77 | 25908 |
| Néopentane | C ₅ H ₁₂ | -168,10 | -161,57 | 6,53 | 2193 | -157,79 | 10,31 | 6627 |
| Hexane | C ₆ H ₁₄ | -166,94 | -173,75 | -6,81 | 1078 | -173,04 | -6,10 | 17050 |
| 2-Méthylpentane | C ₆ H ₁₄ | -174,68 | -173,13 | 1,55 | 3257 | -172,50 | 2,18 | 52478 |
| 3-Méthylpentane | C ₆ H ₁₄ | -172,00 | -169,17 | 2,83 | 1924 | -168,24 | 3,76 | 32633 |
| 2,2-diméthylbutane | C ₆ H ₁₄ | -184,00 | -172,43 | 11,57 | 1564 | -172,00 | 12,00 | 34955 |
| 2,3-diméthylbutane | C ₆ H ₁₄ | -175,90 | -168,37 | 7,53 | 2561 | -167,34 | 8,56 | 32811 |
| Ethanethiol | C ₂ H ₆ S | -46,02 | -55,70 | -9,68 | 147 | -46,07 | -0,05 | 2159 |
| 1-propanethiol | C ₃ H ₈ S | -67,53 | -75,23 | -7,70 | 606 | -68,61 | -1,08 | 5759 |
| 2-heptanethiol | C ₇ H ₁₆ S | -158,50 | -155,11 | 3,39 | 4208 | -161,27 | -2,77 | 160564 |
| 1-octanethiol | C ₈ H ₁₈ S | -170,12 | -172,32 | -2,20 | 3264 | -179,87 | -9,75 | 194316 |
| 1-nonanethiol | C ₉ H ₂₀ S | -190,75 | -192,21 | -1,46 | 5003 | -205,06 | -14,31 | 329644 |
| 1,4-butanedithiol | C ₄ H ₁₀ S ₂ | -49,80 | -52,89 | -3,09 | 1547 | -51,96 | -2,16 | 23589 |
| 2-thiopropane | C ₂ H ₆ S | -37,20 | -51,32 | -14,12 | 308 | -40,72 | -3,52 | 2191 |
| 2-thiobutane | C ₃ H ₈ S | -59,29 | -71,67 | -12,38 | 345 | -64,39 | -5,10 | 3708 |
| 2-thiohexane | C ₅ H ₁₂ S | -101,88 | -110,33 | -8,45 | 1081 | -108,92 | -7,04 | 19090 |
| 5-thiononane | C ₈ H ₁₈ S | -167,00 | -169,20 | -2,20 | 5165 | -176,47 | -9,47 | 104285 |
| 8-thiopentadécane | C ₁₄ H ₃₀ S | -290,80 | -285,86 | 4,94 | 23498 | n.c. | n.c. | n.c. |
| 4,5-dithiooctane | C ₆ H ₁₄ S ₂ | -116,60 | -89,88 | 26,72 | 3058 | -100,73 | 15,87 | 234560 |
| 5,6-dithiodécane | C ₈ H ₁₈ S ₂ | -157,70 | -152,20 | 5,50 | 3667 | -145,57 | 12,13 | 283350 |
| 6,7-dithiododécane | C ₁₀ H ₂₂ S ₂ | -198,90 | -191,25 | 7,65 | 12039 | n.c. | n.c. | n.c. |
| n.c. : non convergence | | | écart moyen | écart type | t_{CPU} total | écart moyen | écart type | t_{CPU} total |
| | | | -1,51 | 9,04 | 81551 | 0,3048 | 7,48 | 1579941 |

Tableau 28 : comparaison des modèles chimiques B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYP/6-311+G(3df,2p).

IV-1-1-4 Base de données

La base de données utilisée pour le calcul ab initio est constitué de 195 composés, parmi lesquels 69 hydrocarbures (C_xH_y) de structure linéaire, ramifiée ou cyclique et 126 composés soufrés C_xH_yS_z, eux aussi représentent plusieurs famille chimique : thiols et dithiols, thio éthers, thiophanes et thiophènes.

Les 126 composés soufrés sont issus de la même base utilisée pour la constitution des groupes de Benson (Chapitre III). Seules ont été retenues les molécules pour lesquelles on dispose à la fois des enthalpies de formation en phase liquide et en phase gaz. D'autre part, on s'est limité aux composés de formule brute C_xH_yS_z où x varie de 1 à 20 et z de 0 à 2.

Pour les données relatives aux 69 hydrocarbures, elles ont été tirées de la base de données NIST/TRC Table Database (2004), sauf pour les composés du Tableau 29 pour lesquels on reporte les références des valeurs de l'enthalpie standard de formation.

| Composé | CAS | Référence |
|--------------------------|-----------|---------------------------|
| 1,1-dimethylcyclopropane | 1630-94-0 | Good et al. (1974) |
| Z-2-hexene | 7688-21-3 | Pedley et al. (1986) |
| 2,3-dimethyl-2-butene | 563-79-1 | Wiberg et Hao (1991) |
| Ethylcyclobutane | 4806-61-5 | Fuchs et Hallman (1983) |
| 3-methylcyclopentene | 1120-62-3 | Labbauf et Rossini (1961) |
| Methylenecyclopentane | 1528-30-9 | Allinger et al. (1982) |

Tableau 29 : hydrocarbures utilisés pour l'établissement de la méthode prédictives (en plus des composés issus de la BdD NIST)

Sur cet ensemble de 195 composés, on a choisi 182 molécules pour conduire l'optimisation des paramètres. Les 13 composés restants ont servi pour valider nos résultats dans un calcul prédictif. Les noms et formules chimiques de ces 13 composés sont donnés en fin de section, dans le Tableau 36 qui récapitule les résultats des prédictions.

IV-1-2 Résultats

IV-1-2-1 Calcul *ab initio*

La première étape des calculs a consisté en une optimisation suivie d'un calcul des modes vibratoires, effectué sur l'ensemble des molécules constituant notre base de données, selon le modèle chimique B3LYP/6-31G(d,p). Les résultats, à savoir l'enthalpie *ab initio* de chaque molécule, sont présentés en Annexe 3.

A partir de ces résultats, trois méthodes prédictives ont été développées pour l'estimation des enthalpies standard de formation à l'état de gaz parfait. La première méthode utilise une approche d'ordre 0, basée sur des paramètres atomiques. La deuxième suit une approche d'ordre 1, fondée sur des paramètres de groupes de type Joback. La dernière méthode correspond à une approche d'ordre 2, reposant sur des paramètres de groupes de type Benson.

IV-1-2-2 Méthode prédictive d'ordre 0

Comme on l'a vu dans le paragraphe I-3-3-2, le passage de l'enthalpie obtenue par calcul *ab initio* à l'enthalpie standard de formation requiert la donnée de paramètres atomiques représentant la différence : $c_i = H_i^{AI} - \Delta_f H_i^0$. Ces paramètres atomiques peuvent être déterminées en utilisant les enthalpies standard de formation des éléments sous forme de gaz parfaits monoatomiques, $\Delta_f H_i^0$, données dans la littérature (Stull et Prophet 1970). Cette méthode ne donne pas en général des résultats satisfaisants. Une autre approche consiste à

ajuster ces paramètres atomiques sur des données expérimentales tirées de la littérature. Cette démarche est analogue par nature à l'utilisation de contributions de groupes d'ordre 0.

Le Tableau 30 donne les valeurs des paramètres atomiques obtenus par optimisation selon la méthode des moindres carrés, ainsi que ceux que l'on peut déterminer directement à partir d'enthalpies standard de formation des atomes.

| A_i | c_i / Hartree/molécule | |
|-------|--------------------------|------------|
| | Déterminés | Ajustés |
| C | 37,773922 | 38,113836 |
| H | 0,497995 | 0,582582 |
| S | 398,040318 | 398,197006 |

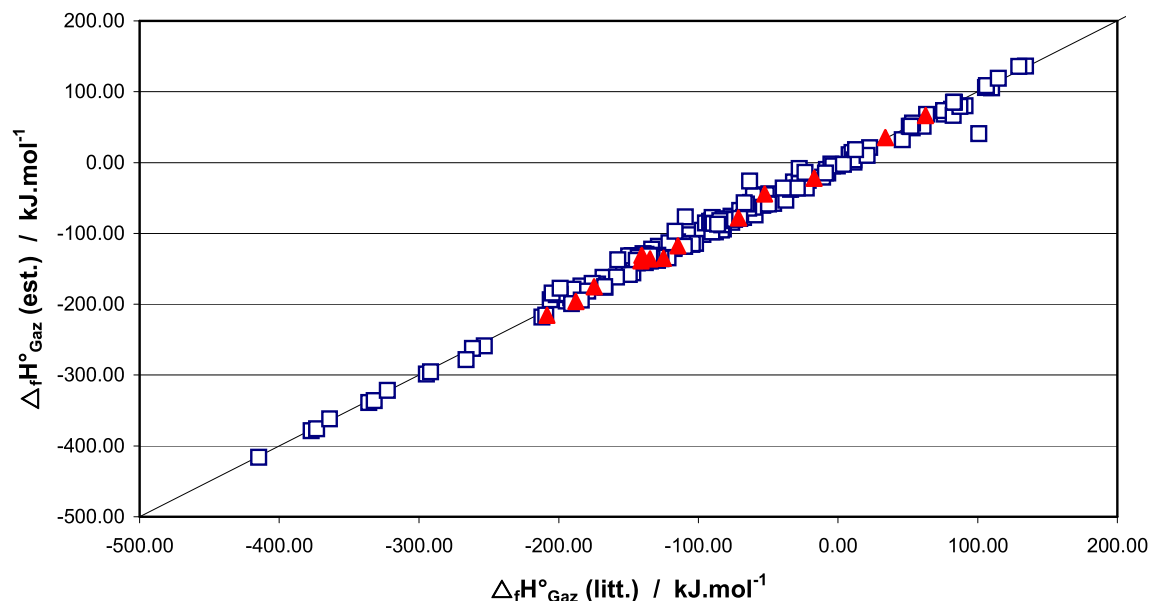
Tableau 30 : résultats d'optimisation des paramètres atomique

Les résultats détaillés pour chaque composé sont rassemblés dans l'Annexe 3. Sur l'ensemble des 182 composés sur lesquels nous avons conduit cette optimisation on obtient un écart type de près de 10 kJ.mol^{-1} , avec des écarts extrêmes qui varient de -37 à $+60 \text{ kJ.mol}^{-1}$, comme le montre le Tableau 31.

| | |
|--------------------------------------|--------|
| Ecart type / kJ.mol^{-1} | 9,82 |
| Ecart minimal / kJ.mol^{-1} | -36,73 |
| Ecart maximal / kJ.mol^{-1} | 60,29 |

Tableau 31 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298K estimées après optimisation des paramètres atomique et celles de la littérature.

La Figure 14 représente les enthalpies standard de formation en phase gazeuse estimées en fonction de celles de la littérature pour les 182 composés utilisés pour l'optimisation des paramètres atomiques, ainsi que pour les 13 composés utilisés pour la validation. Elle permet de constater que, si la qualité de la prédiction reste acceptable dans la majorité des cas, on obtient des écarts assez élevés pour un petit nombre de composés. Il convient d'insister sur le fait que ce sont les écarts absolus qui sont significatifs, et que, dans la pratique, une erreur de prédiction inférieure à $\pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ peut être considérée comme un bon résultat.



□ : 182 composés utilisés pour l'optimisation. ▲ : 13 composés utilisés pour la validation.

Figure 14 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres atomiques (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses).

IV-1-2-3 Méthode prédictive d'ordre 1

Afin d'améliorer la qualité de prédiction nous avons choisi de remplacer le jeu de paramètres atomiques par des paramètres de groupes de premier ordre.

Pour obtenir ce jeu de paramètre nous avons découpé chaque molécule en un ensemble de groupes selon la méthode de Joback en tenant compte des corrections de structure relatives à la présence de cycles dans la structure de la molécule, ce qui a permis d'avoir 14 groupes de premier ordre. Un ajustement par la méthode des moindres carrés sur les données des 182 composés de la banque de données a permis de déterminer les valeurs des 14 paramètres rassemblées dans le Tableau 32.

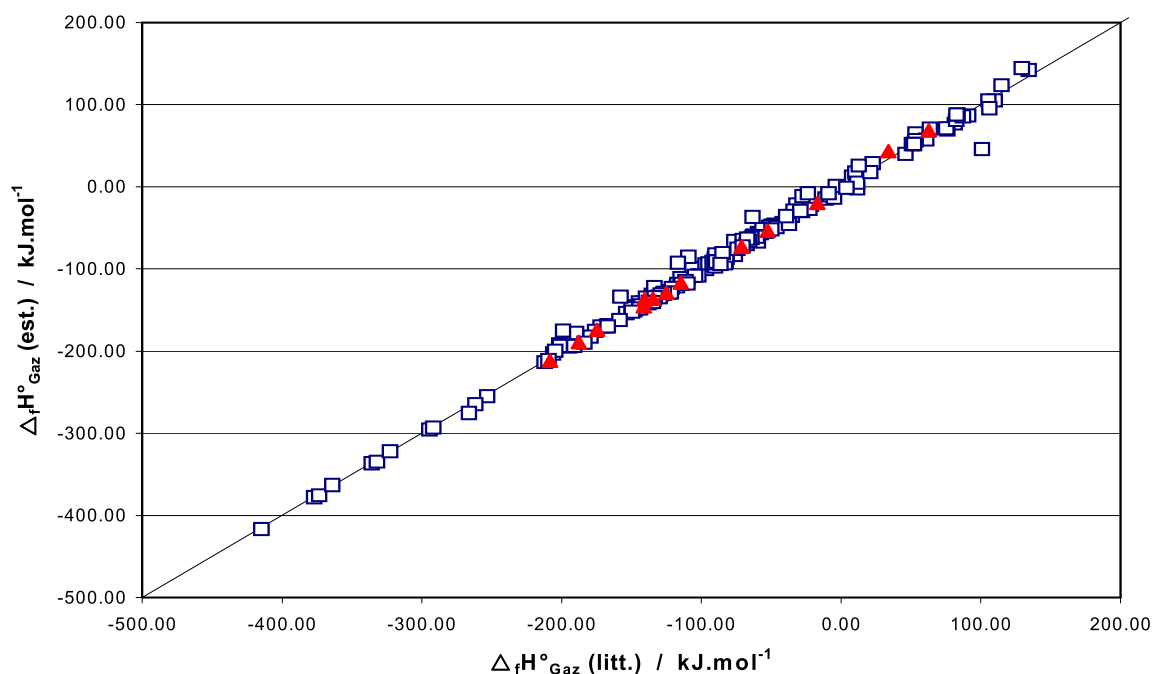
Les résultats d'estimation pour tous les composés étudiés sont donnés dans l'Annexe 3. L'analyse statistique de ces résultats présentée dans le Tableau 33 montre que nous arrivons à des estimations meilleures que celles obtenues avec des paramètres atomiques, ce qui est illustrée par un écart type inférieur à 8 kJ.mol⁻¹. De même, la dispersion des écarts, de -27 à +55 kJ.mol⁻¹, est un peu moins large que celle obtenue avec les paramètres atomiques. La représentation graphique de la Figure 15 confirme cette conclusion.

| Groupe | Paramètre Hartree/particule |
|--------|--------------------------------|
| CH3 | 39,863385 |
| CH2 | 39,278822 |
| CH | 38,691840 |
| C | 38,103541 |
| =CH2 | 39,279516 |
| =CH | 38,695855 |
| =C | 38,110758 |
| SH | 398,781142 |
| S | 398,196375 |
| Cy3 | 0,006580 |
| Cy4 | 0,003520 |
| Cy5 | 0,004672 |
| Cy6 | -0,002358 |
| Cy7 | -0,000940 |

Tableau 32 : paramètres des groupes de premier ordre.

| | |
|--------------------------------------|--------|
| Ecart type / kJ.mol^{-1} | 7,62 |
| Ecart minimal / kJ.mol^{-1} | -26,54 |
| Ecart maximal / kJ.mol^{-1} | 55,44 |

Tableau 33 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K estimées après optimisation des paramètres de premier ordre et celles de la littérature.



□ : 182 composés utilisés pour l'optimisation. ▲ : 13 composés utilisés pour la validation.

Figure 15 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres de groupes du premier ordre (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses).

IV-1-2-4 Méthode prédictive d'ordre 2

Nous avons substitué cette fois des paramètres de groupes de second ordre aux paramètres atomiques. Nous avons donc découpé chaque molécule en un ensemble de groupes selon la méthode de Benson, en tenant compte des corrections de structure comme nous l'avons vu dans le chapitre III. Cela permet d'ajuster 37 paramètres de second ordre à partir des valeurs expérimentales des composés de la banque de données.

Les résultats d'estimation pour tous les composés étudiés sont donnés dans l'Annexe 3. Les valeurs de ces paramètres sont notées dans le Tableau 34.

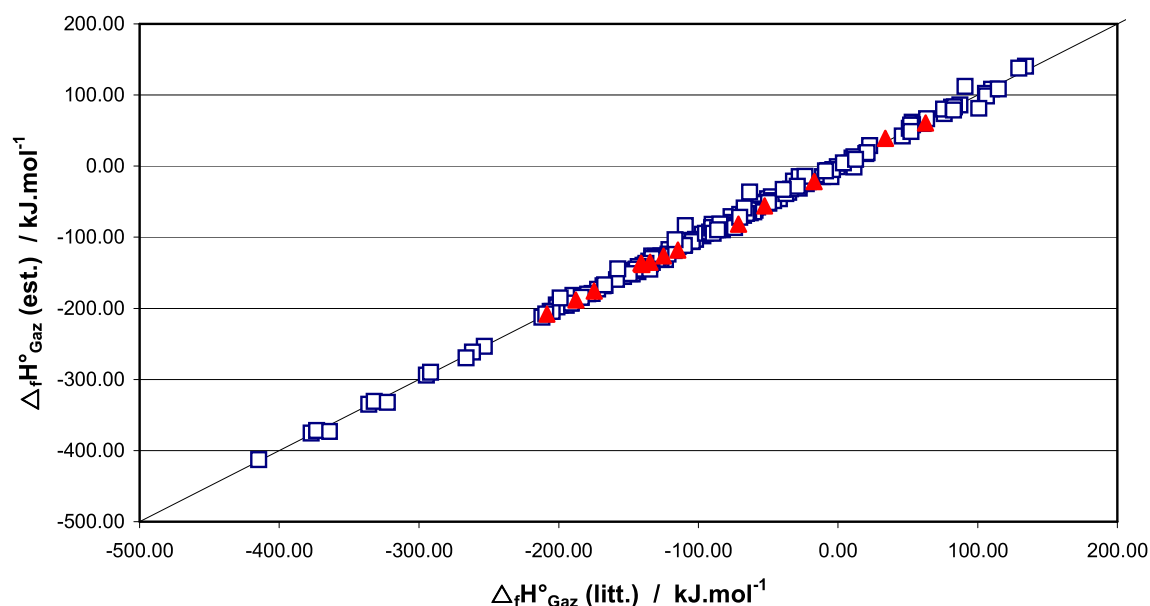
| Groupe | Paramètre Hartree / particule | Groupe | Paramètre Hartree / particule |
|---------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|
| C-(C)(H)3 | 39,863396 | Cd-(C)2 | 39,157084 |
| C-(C)2(H)2 | 39,278861 | Cd-(C)(Cd) | 38,637367 |
| C-(C)3(H) | 38,691758 | Cd-(C)(S) | 187,573366 |
| C-(C)4 | 38,104072 | Cd-(Cd)(H) | 38,696787 |
| C-(Cd)(H)3 | 39,339918 | S-(C)(H) | 324,104584 |
| C-(C)(Cd)(H)2 | 38,755636 | S-(C)2 | 248,843939 |
| C-(C)2(Cd)(H) | 38,167327 | S-(C)(S) | 323,517560 |
| C-(Cd)2(H)2 | 38,231631 | S-(Cd)(C) | 174,596118 |
| C-(C)3(Cd) | 37,580339 | S-(Cd)2 | 100,320528 |
| C-(H)3(S) | 114,540916 | C3 | 0,005319 |
| C-(C)(H)2(S) | 113,955513 | C4 | 0,003413 |
| C-(C)2(H)(S) | 113,369802 | C5 | 0,002547 |
| C-(C)3(S) | 112,780768 | C7 | -0,002551 |
| C-(H)2(S)2 | 188,625764 | C6 | -0,003432 |
| C-(C)2(S)2 | 187,455722 | insaturation | 0,000500 |
| C-(Cd)(H)2(S) | 113,432683 | gauche C-C | -0,000570 |
| Cd-(H)2 | 39,279193 | gauche C-S | -0,000058 |
| Cd-(H)(S) | 187,631043 | cis | 0,000793 |
| Cd-(C)(H) | 39,219239 | | |

Tableau 34 : paramètres des groupes de deuxième ordre.

L'analyse détaillée des résultats d'estimation des enthalpies standard de formation en phase gaz pour les 182 molécules étudiées (cf. Tableau 35) montre qu'on arrive à diviser par deux l'écart type par rapport aux résultats obtenus avec des paramètres atomiques. La dispersion des écarts est ramenée à -20 : +27 kJ.mol⁻¹ par cette méthode. La Figure 16 confirme cette observation, aussi bien pour les 182 composés utilisés pour l'optimisation des paramètres que pour les 13 obtenues en prédiction.

| | |
|--------------------------------------|--------|
| Ecart type / kJ.mol ⁻¹ | 5,44 |
| Ecart minimal / kJ.mol ⁻¹ | -19,61 |
| Ecart maximal / kJ.mol ⁻¹ | 26,51 |

Tableau 35 : analyse des écarts entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K estimées après optimisation des paramètres de second ordre et celles de la littérature.



□ : 182 composés utilisés pour l'optimisation. ▲ : 13 composés utilisés pour la validation.

Figure 16 : comparaison entre les enthalpies standard de formation en phase gazeuse à 298 K obtenues à partir de l'enthalpie ab initio combinée à des paramètres de groupes du deuxième ordre (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses).

IV-1-2-5 Discussion

Le Tableau 36 récapitule l'ensemble des résultats obtenus avec les trois méthodes pour les 13 composés retenus pour valider la prédictivité des estimations. Les écarts absolus d'estimation sont donnés entre parenthèses pour chaque méthode. Les moyennes, écarts types et écarts extrêmes obtenus par chaque méthode sont reportés en bas du tableau.

On constate que l'approche d'ordre 0 donne les moins bons résultats, avec un écart type de plus de 6 kJ.mol⁻¹ et une amplitude de près de 20 kJ.mol⁻¹ entre les écarts minimum et maximum. La comparaison des deux approches utilisant des paramètres de groupes s'avère plus surprenante. Les groupes d'ordre 1 donnent un meilleur résultat que les paramètres atomiques, ce qui était attendu. Par contre, on ne constate aucun progrès en passant à des groupes d'ordre 2. Au contraire, si l'écart type est identique pour les méthodes d'ordre 1 et 2, l'amplitude entre écarts extrêmes est supérieure avec les groupes d'ordre 2. Sur cet échantillon, la méthode d'ordre 2 montre une tendance à la surestimation, avec un écart moyen de +1,2 kJ.mol⁻¹.

Ces observations, réalisées sur un échantillon de test de 13 composés, vont à l'encontre de ce qui était observé pour la représentation des données des 182 composés utilisé pour ajuster les paramètres. Une explication peut être trouvée dans le faible nombre de composés constituant l'échantillon de test. Il suffit en effet de retirer une molécule pour changer complètement la statistique et inverser les conclusions. On retiendra donc les résultats globaux, qui mettent mieux en lumière la supériorité de la méthode d'ordre 2.

| Composé | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{\text{Gaz}} (298,15 \text{ K}) / \text{kJ.mol}^{-1}$ | | | |
|--|------------------|---|-----------------------|--------------------|--------------------|
| | | Littérature | Estimations / (écart) | | |
| | | | Ordre 0 | Ordre 1 | Ordre 2 |
| Isobutene C ₄ H ₈ | | -17,10 | -22,28 (5,18) | -19,54 (2,44) | -21,99 (4,89) |
| Cyclopentene C ₅ H ₈ | | 33,90 | 35,57 (-1,67) | 43,48 (-9,58) | 39,05 (-5,15) |
| 2-methylpentane C ₆ H ₁₄ | | -174,68 | -175,37 (0,69) | -174,12 (-0,56) | -175,55 (0,87) |
| Heptane C ₇ H ₁₄ | | -187,70 | -196,04 (8,34) | -188,92 (1,22) | -188,35 (0,65) |
| 3-methyl-1-butanethiol C ₅ H ₁₂ S | | -114,60 | -117,36 (2,76) | -116,77 (2,17) | -117,97 (3,37) |
| 3-methyl-2-pentanethiol C ₆ H ₁₄ S | | -140,50 | -130,93 (-9,57) | -137,16 (-3,34) | -137,99 (-2,51) |
| 4-thiaheptane C ₆ H ₁₄ S | | -124,98 | -135,11 (10,13) | -129,17 (4,19) | -126,42 (1,44) |
| 5-methyl-3-thiahexane C ₆ H ₁₄ S | | -134,60 | -135,86 (1,26) | -136,27 (1,67) | -135,42 (0,82) |
| 2,4-dimethyl-3-thiapentane C ₆ H ₁₄ S | | -141,13 | -138,53 (-2,60) | -145,29 (4,16) | -136,32 (-4,81) |
| 3-ethylthiophene C ₆ H ₈ S | | 62,70 | 66,43 (-3,73) | 68,79 (-6,09) | 60,31 (2,69) |
| 6-thiaundecane C ₁₀ H ₂₂ S | | -208,30 | -215,50 (7,20) | -211,43 (3,13) | -208,28 (-0,02) |
| 2,2-propanedithiol C ₃ H ₈ S ₂ | | -52,50 | -44,02 (-8,48) | -53,42 (0,92) | -55,82 (3,32) |
| 2,3-dithiahexane C ₄ H ₁₀ S ₂ | | -71,20 | -78,15 (6,95) | -72,93 (1,73) | -81,75 (10,55) |

Littérature : données de référence.

Estimations : à partir du calcul ab initio +

- ordre 0 = paramètres atomiques ajustés ;
- ordre 1 = paramètres de groupes d'ordre 1 ;
- ordre 2 = paramètres de groupes d'ordre 2.

| | | | |
|---------------|-------|-------|-------|
| Ecart type | 6,29 | 4,12 | 4,12 |
| Ecart minimum | -9,57 | -9,58 | -5,15 |
| Ecart maximum | 10,13 | 4,19 | 10,55 |

Tableau 36 : valeurs de référence et prédictions des enthalpies standard de formation dans l'état gazeux à 298,15 K des 13 composés de l'échantillon de test.

Une autre remarque concerne le nombre de données utilisées pour obtenir les groupes. Il est admis que les contributions de groupes n'ont de valeur prédictive que si elles sont obtenues à partir d'un nombre suffisant de données de références. Ce n'est probablement pas tout à fait le cas dans notre étude pour les groupes d'ordre 2, puisque les 37 contributions sont issues de l'ajustement sur 182 données, soit 5 données par paramètre en moyenne. Afin de vérifier cet aspect, on a décompté pour chacun des 37 groupes le nombre de molécules différentes dans lesquelles le groupe apparaît. Les résultats sont donnés dans le Tableau 37.

On voit que 5 groupes n'apparaissent que dans une molécule, ce qui veut dire que pour ces 5 composés la prédictivité de la méthode est nulle, bien que l'erreur d'estimation soit égale à 0. 4 autres groupes apparaissent dans moins de 5 molécules différentes. Dans ces cas, on peut mettre en doute la fiabilité de la valeur des contributions déterminées.

| Groupe | Nombre de molécules | Groupe | Nombre de molécules | Groupe | Nombre de molécules |
|---------------|---------------------|------------|---------------------|---------------|---------------------|
| C-(C)(H)3 | 139 | C-(H)3(S) | 18 | C-(C)2(Cd)(H) | 6 |
| C-(C)2(H)2 | 105 | Cd-(H)2 | 17 | Cd-(C)(S) | 6 |
| C-(C)(H)2(S) | 75 | Cd-(Cd)(H) | 13 | Cd-(C)(Cd) | 5 |
| S-(C)2 | 52 | C-(C)4 | 12 | C6 | 4 |
| gauche C-C | 52 | cis | 12 | C4 | 3 |
| insaturation | 49 | Cd-(C)2 | 11 | S-(Cd)(C) | 2 |
| S-(C)(H) | 47 | C-(C)3(S) | 10 | C-(Cd)2(H)2 | 2 |
| C-(C)3(H) | 34 | gauche C-S | 9 | C-(C)3(Cd) | 1 |
| C-(C)2(H)(S) | 33 | C3 | 9 | C7 | 1 |
| Cd-(C)(H) | 33 | Cd-(H)(S) | 8 | C-(Cd)(H)2(S) | 1 |
| C5 | 32 | S-(C)(S) | 8 | C-(H)2(S)2 | 1 |
| C-(Cd)(H)3 | 28 | S-(Cd)2 | 8 | C-(C)2(S)2 | 1 |
| C-(C)(Cd)(H)2 | 24 | | | | |

Tableau 37 : nombre de molécules différentes contenant chaque groupe d'ordre 2.

Ce travail réalisé sur l'état gazeux, montre les avantages, mais aussi les limites de la montée en complexité dans l'établissement des paramètres permettant de passer de l'énergie ab initio à l'énergie thermochimique. Le recours à des paramètres de groupes plutôt que des paramètres atomiques permet d'améliorer le résultat en gommant une partie de l'incertitude résiduelle des résultats du calcul ab initio. Cependant, on est rapidement confronté aux problèmes habituels dans ce type de démarche :

1. Explosion du nombre de paramètres, en particulier en passant de l'ordre 1 à l'ordre 2 ;
2. Insuffisance des données expérimentales disponibles (et fiables).

Le travail présenté dans la section suivante nous permettra d'accéder aux données de l'état liquide grâce au calcul des enthalpies de vaporisation.

IV-2 Enthalpies de formation à l'état liquide

IV-2-1 Calcul des enthalpies de vaporisation

La méthode de Politzer et al. (2005) a été décrite au Chapitre I. Elle utilise des corrélations empiriques entre les enthalpies de changement de phase et la variance du potentiel sur une surface renfermant la plus grande partie de la densité électronique de la molécule. La surface iso-densité 10^{-3} électron par bohr cube est généralement retenue.

IV-2-1-1 Maillages de densité et de potentiel

Les données nécessaires à ces calculs s'obtiennent à l'aide d'une routine présente dans la suite Gaussian 3.0. Cette routine (*cubegen*) prend comme fichier d'entrée l'un des fichiers résultats fournis par Gaussian à l'issue du calcul *ab initio* de la molécule. Il s'agit du fichier checkpoint (extension : *.chk*). *cubegen* génère un fichier (extension : *.cube*) donnant les valeurs de la grandeur recherchée aux nœuds d'un maillage tridimensionnel. Le calcul doit être réalisé deux fois, une première fois pour obtenir le maillage de la densité électronique et une seconde fois pour le potentiel. La finesse et l'orientation du maillage sont paramétrables dans la ligne de commande de *cubegen*. Nous avons choisi l'option correspondant à un maillage orthogonal avec un pas de 3 points par bohr dans chaque dimension. Le Tableau 38 présente un exemple de fichier *.cube* obtenu lors du calcul des densités. Une en-tête (premier cadre du tableau) rappelle, dans l'ordre :

- les caractéristiques du calcul (titre, modèle chimique, grandeur calculée) ;
- le nombre d'atomes et les coordonnées du premier point du maillage par rapport au point origine (0,0,0) correspondant au barycentre de la molécule ;
- le nombre de points dans chaque direction et l'espacement entre deux points ;
- le numéro atomique et la position de chaque atome.

Le fichier contient donc au total $40 \times 40 \times 48 = 76800$ points, l'écart entre deux points dans chaque direction de l'espace est $1/3$ bohr et le maillage est fait selon une base orthogonale. Le « cube » ainsi généré est donc en fait un parallélépipède rectangle.

Les valeurs de densité électronique sont ensuite listées par groupe de 6. Le deuxième cadre du Tableau 38 présente le premier groupe de 48 valeurs, correspondant à la première ligne du maillage. On voit que, loin du centre du maillage, la densité ne dépasse pas $4 \cdot 10^{-12}$ e.bohr⁻³. Le troisième cadre présente les 48 valeurs de densité sur une ligne proche du centre du maillage. On voit que l'iso-densité 10^{-3} e.bohr⁻³ passe entre le 11^{ème} et le 12^{ème} point et entre le 36^{ème} et le 37^{ème} point de la ligne.

A partir des fichiers résultats générés par Gaussian lors des calculs thermochimiques à l'état gaz, nous avons donc obtenu les maillages de densité et de potentiel pour l'ensemble de nos molécules de référence. Sur l'ensemble de 182 molécules, nous n'avons en fait pu obtenir de résultat que pour 169 molécules, les autres ayant posé des problèmes de convergence.

| | | | | | |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| ethylene B3LYP/6-31G(d,p) density=scf | | | | | |
| Electron density from Total SCF Density | | | | | |
| 6 | -6.512752 | -6.512752 | -7.793231 | | |
| 40 | 0.333333 | 0.000000 | 0.000000 | | |
| 40 | 0.000000 | 0.333333 | 0.000000 | | |
| 48 | 0.000000 | 0.000000 | 0.333333 | | |
| 6 | 6.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 1.280478 | |
| 1 | 1.000000 | 0.000000 | 1.751109 | 2.291482 | |
| 1 | 1.000000 | 0.000000 | -1.751109 | 2.291482 | |
| 6 | 6.000000 | 0.000000 | 0.000000 | -1.280478 | |
| 1 | 1.000000 | 0.000000 | -1.751109 | -2.291482 | |
| 1 | 1.000000 | 0.000000 | 1.751109 | -2.291482 | |
| | | | | | |
| 2.13038E-16 | 6.72682E-16 | 1.97768E-15 | 5.41388E-15 | 1.37999E-14 | 3.27546E-14 |
| 7.23943E-14 | 1.48999E-13 | 2.85573E-13 | 5.09695E-13 | 8.47152E-13 | 1.31117E-12 |
| 1.88964E-12 | 2.53555E-12 | 3.16706E-12 | 3.68130E-12 | 3.98036E-12 | 4.00127E-12 |
| 3.73844E-12 | 3.24922E-12 | 2.64047E-12 | 2.04212E-12 | 1.57745E-12 | 1.33876E-12 |
| 1.37222E-12 | 1.67141E-12 | 2.17818E-12 | 2.79100E-12 | 3.38250E-12 | 3.82552E-12 |
| 4.02302E-12 | 3.93226E-12 | 3.57389E-12 | 3.02179E-12 | 2.37785E-12 | 1.74189E-12 |
| 1.18807E-12 | 7.54564E-13 | 4.46272E-13 | 2.45789E-13 | 1.26061E-13 | 6.02083E-14 |
| 2.67778E-14 | 1.10899E-14 | 4.27667E-15 | 1.53567E-15 | 5.13441E-16 | 1.59836E-16 |
| | | | | | |
| 5.85727E-08 | 2.00055E-07 | 6.38064E-07 | 1.89990E-06 | 5.28016E-06 | 1.36945E-05 |
| 3.31474E-05 | 7.49159E-05 | 1.58322E-04 | 3.13805E-04 | 5.86435E-04 | 1.04120E-03 * |
| 1.77166E-03 | 2.90846E-03 | 4.61096E-03 | 7.01371E-03 | 1.01177E-02 | 1.36819E-02 |
| 1.72193E-02 | 2.01485E-02 | 2.20420E-02 | 2.28467E-02 | 2.29190E-02 | 2.27911E-02 |
| 2.28154E-02 | 2.29396E-02 | 2.27389E-02 | 2.16913E-02 | 1.95271E-02 | 1.64023E-02 |
| 1.28052E-02 | 9.31510E-03 | 6.36814E-03 | 4.14116E-03 | 2.58946E-03 | 1.56436E-03 |
| 9.10696E-04 | 5.07050E-04 | 2.67675E-04 | 1.33032E-04 | 6.19530E-05 | 2.69656E-05 |
| 1.09572E-05 | 4.15503E-06 | 1.47042E-06 | 4.85719E-07 | 1.49798E-07 | 4.31430E-08 |
| | | | | | |

*en gras : points pour lesquels $\rho > 10^{-3}$ e.bohr⁻³

Tableau 38 : extrait du fichier obtenu pour le maillage de la densité autour de la molécule d'éthylène.

IV-2-1-2 Etablissement des corrélations

Un programme a été écrit en FORTRAN 90 afin de calculer les paramètres A (aire de l'isodensité), σ_{tot} (variance totale du potentiel) et ν (bilan sur les portions de potentiel positif et négatif) définis au premier chapitre (I-3-4-1). En exploitant le fichier .cube de densité généré pour chaque molécule, ce programme repère les intersections de la surface isodensité avec les cubes du maillage. Pour cela, il recherche une inversion de signe de la grandeur $(\rho - 10^{-3})$ entre deux nœuds du maillage décrivant une arête d'un cube. En cas d'inversion, les coordonnées du point d'intersection sont calculées par interpolation linéaire. Cette recherche est répétée pour chaque arête du cube. Comme expliqué par Osmont (2007), un même cube peut avoir entre 0 et 6 intersections avec l'isodensité (on néglige le cas très improbable où la surface intercepterait plus d'une fois le même cube) :

- Si le nombre d'intersections est inférieur ou égal à 2, il n'y a pas d'élément de surface isodensité inscrite dans le cube.
- S'il est supérieur ou égal à 3, les points d'intersection définissent un polygone, pas forcément plan, qui est découpé en éléments triangulaires.

Le potentiel moyen sur chaque triangle est calculé à partir des valeurs contenues dans le fichier .cube résultant du maillage du potentiel. Si le potentiel n'a pas le même signe sur les trois sommets du triangle, celui-ci est re-découpé en deux nouveaux triangles, un de potentiel moyen positif et un de potentiel moyen négatif.

Lorsque tous les cubes du maillage ont été traités, on dispose d'un fichier contenant l'aire A_i et le potentiel moyen V_i de chaque élément triangulaire i de la surface iso-densité. Les aires A^+ et A^- sont ensuite obtenues par sommation :

$$\begin{aligned} A^+ &= \sum_i^{V \geq 0} A_i \\ A^- &= \sum_i^{V < 0} A_i \end{aligned} \quad (99)$$

de même que les potentiels moyens positif et négatif:

$$\begin{aligned} \overline{V^+} &= \frac{1}{A^+} \sum_i^{V \geq 0} V_i A_i \\ \overline{V^-} &= \frac{1}{A^-} \sum_i^{V < 0} V_i A_i \end{aligned} \quad (100)$$

et les variances positive et négative :

$$\begin{aligned} \sigma_+^2 &= \frac{1}{A^+} \sum_i^{V \geq 0} (V_i - \overline{V^+})^2 A_i \\ \sigma_-^2 &= \frac{1}{A^-} \sum_i^{V < 0} (V_i - \overline{V^-})^2 A_i \end{aligned} \quad (101)$$

Enfin, les grandeurs A , σ_{tot} et v sont calculées :

$$A = A^+ + A^- \quad (102)$$

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2 \quad (103)$$

$$v = \frac{\sigma_+^2 \sigma_-^2}{\sigma_{tot}^4} \quad (104)$$

Le calcul a été réalisé pour chacune des 169 molécules de référence de notre base de données. Les résultats sont présentés à l'Annexe 4.

Les paramètres a_v , b_v et c_v de l'équation (79) (chapitre I, page 47) ont ensuite été obtenus par la minimisation de la fonction d'erreur quadratique :

$$SSE_{\Delta_{vap}H} = \sum_{i=1}^{169} \left[\Delta_{vap}H^0 - \left(a_v (A)^{1/2} + b_v (v \sigma_{tot}^2)^{1/2} - c_v \right) \right]^2 \quad (105)$$

On a ainsi obtenu les valeurs suivantes :

$$a_v = 3.958836 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{bohr}^{-1} ; b_v = -1.336138 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{V}^{-1} ; c_v = 30.919363 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

IV-2-1-3 Résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation

La Figure 17 représente les erreurs d'estimation d'enthalpie de formation à 298,15 K obtenues sur l'ensemble des 169 composés de référence. L'écart absolu est inférieur à 5 kJ.mol⁻¹ dans 82,8 % des cas. Cet écart est compris entre 5 et 10 kJ.mol⁻¹ pour 16,6 % de la population et supérieur à 10 kJ.mol⁻¹ pour un seul composé : le 10,11-dithiaicosane. Le Tableau 39 présente sous forme synthétique ces résultats.

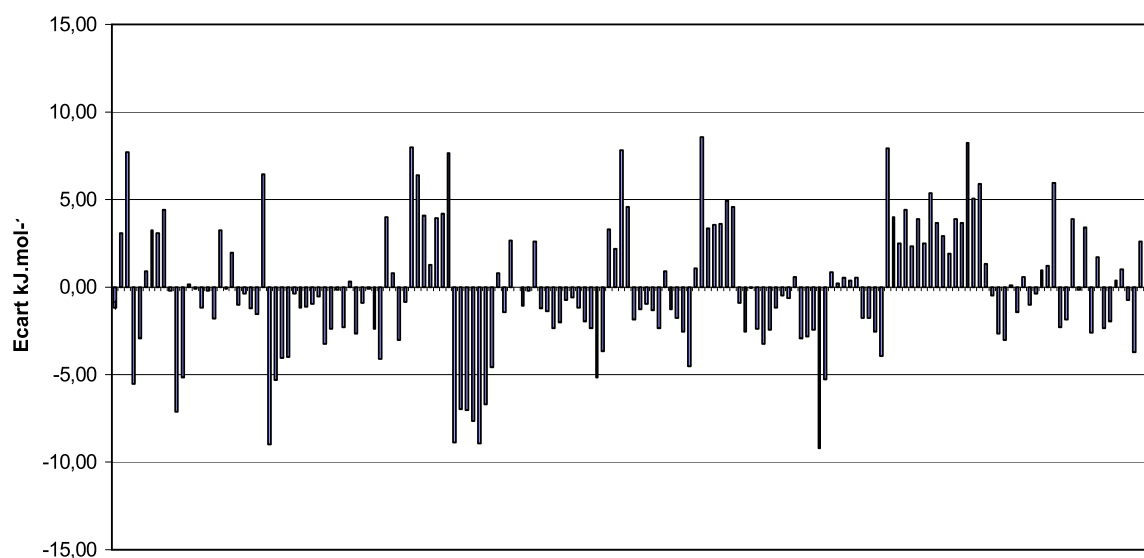


Figure 17 : erreurs d'estimation sur les enthalpies de vaporisation à 298,15 K des 169 composés de la banque de données de référence.

| | |
|--------------------------------------|-------|
| Ecart type / kJ.mol ⁻¹ | 3,75 |
| Ecart minimal / kJ.mol ⁻¹ | -9,22 |
| Ecart maximal / kJ.mol ⁻¹ | 11,69 |

Tableau 39 : analyse statistique des estimations d'enthalpies de vaporisation.

Le Tableau 40 rassemble les estimations prédictives obtenues avec les 13 molécules de l'échantillon de test. Les résultats statistiques présentés en bas de tableau confirment à peu près ceux du Tableau 39, même si l'écart type est un peu moins bon en prédiction qu'en représentation. Cependant, la remarque déjà faite sur le faible nombre de composés de cet échantillon reste valable. La Figure 18 donne une idée des écarts d'estimation obtenus pour l'ensemble de la population.

On retiendra que l'erreur d'estimation sur l'enthalpie de vaporisation à 298,15 K est inférieure à 10 kJ.mol⁻¹ dans 99 % des cas.

| Composé | $\Delta H^0_{\text{vap}} (298,15 \text{ K}) / \text{kJ.mol}^{-1}$ | | Ecart kJ.mol^{-1} |
|---|---|------------|-------------------------------|
| | Littérature | Estimation | |
| Isobutene C ₄ H ₈ | 21,10 | 20,77 | 0,33 |
| Cyclopentene C ₅ H ₈ | 29,60 | 18,93 | 10,67 |
| 2-methylpentane C ₆ H ₁₄ | 29,97 | 37,31 | -7,34 |
| Heptane C ₇ H ₁₄ | 36,65 | 46,80 | -10,15 |
| 3-methyl-1-butanethiol C ₅ H ₁₂ S | 39,50 | 43,02 | -3,52 |
| 3-methyl-2-pentanethiol C ₆ H ₁₄ S | 41,50 | 43,59 | -2,09 |
| 4-thiaheptane C ₆ H ₁₄ S | 44,60 | 46,51 | -1,91 |
| 5-methyl-3-thiahexane C ₆ H ₁₄ S | 42,90 | 44,46 | -1,56 |
| 2,4-dimethyl-3-thiapentane C ₆ H ₁₄ S | 39,97 | 44,09 | -4,12 |
| 3-ethylthiophene C ₆ H ₈ S | 44,00 | 38,89 | 5,11 |
| 6-thiaundecane C ₁₀ H ₂₂ S | 57,84 | 62,59 | -4,75 |
| 2,2-propanedithiol C ₃ H ₈ S ₂ | 39,80 | 42,50 | -2,70 |
| 2,3-dithiahexane C ₄ H ₁₀ S ₂ | 45,50 | 48,97 | -3,47 |
| Ecart type / kJ.mol^{-1} | | | 5,23 |
| Ecart minimal / kJ.mol^{-1} | | | -10,15 |
| Ecart maximal / kJ.mol^{-1} | | | 10,67 |

Tableau 40 : résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation à 298,15 K des 13 composés de l'échantillon de test.

□ : 169 composés utilisées pour l'optimisation. ▲ : 13 composés utilisés pour la validation.

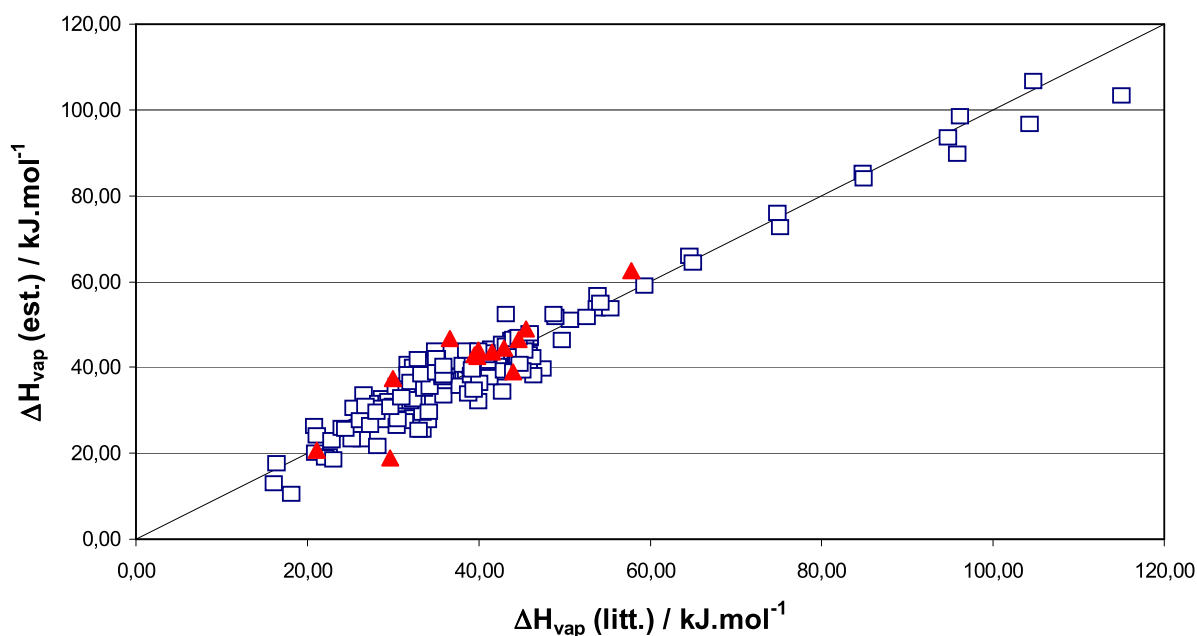


Figure 18 : comparaison entre les enthalpies de vaporisation à 298 K estimées (ordonnées) et les valeurs de la littérature (abscisses).

Ces résultats peuvent se comparer à ceux des nombreuses méthodes de contributions de groupes existantes. On a choisi la méthode de Basařová et Svoboda (1995), pour laquelle un ensemble de groupes couvrant un vaste domaine d'application a été publié. L'équation (21) donnée au 1-2-2-1 fait appel à deux paramètres A et α , calculés par la sommation de contributions de groupes de premier ordre. Le Tableau 41 reporte les 18 groupes nécessaires pour représenter les molécules de la banque de données d'enthalpies de vaporisation. Le résultat étant donné en fonction de la température réduite, il faut également disposer de la température critique de chaque composé. Lorsque cette grandeur n'était pas connue, nous avons utilisé la méthode de Joback et Reid (1987), également basée sur des groupes d'ordre 1, pour l'estimer.



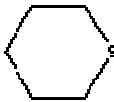
| Référence du groupe | Groupe | A_i kJ.mol ⁻¹ | α_i |
|---------------------|---|-------------------------------|------------|
| P1 | CH ₃ - | 12,459 | 0,1200 |
| P2 | -CH ₂ - | 5,751 | 0,0070 |
| P3 | -CH< | -3,588 | -0,1071 |
| P4 | >C< | -13,256 | -0,2190 |
| P5 | -CH ₂ -ring | 7,755 | 0,0445 |
| P6 | >CH-ring | 1,431 | -0,0470 |
| P7 | >C<ring | -7,259 | -0,1451 |
| P9 | CH ₂ = | 11,086 | 0,1244 |
| P10 | =CH- | 4,376 | -0,0015 |
| P11 | =C< | -0,596 | -0,0958 |
| P45 | -S-S- | 21,739 | -0,0026 |
| P46 | SH- | 21,290 | 0,1240 |
| P44 | -S- | 12,924 | 0,0036 |
| P54 |  | 50,869 | 0,2604 |
| P55 |  | 48,224 | 0,2717 |
| P56 |  | 58,170 | 0,2924 |
| P67 | 2-C5ring | -5,100 | -0,1012 |
| P68 | 3-C5ring | -6,627 | -0,1150 |

Tableau 41 : paramètres de Svoboda utilisés pour le calcul des enthalpies de vaporisation.

L'ensemble des résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation par la méthode de Svoboda et, le cas échéant, des températures critiques par la méthode de Joback, est reporté dans l'Annexe 5. Les statistiques du Tableau 42 permettent de comparer ces résultats à ceux obtenus lors de ce travail. On notera que la méthode de Svoboda est globalement plus performante, sur un échantillon de 169 composés soufrés. L'écart maximal positif est obtenu pour le même composé (10,11-dithiaieicosane) et avec une valeur très proche par les deux

méthodes. L'écart maximal négatif est beaucoup plus important par la méthode de Politzer que par les contributions de groupes.

| Méthode | Ce travail | Svoboda |
|--------------------------------------|------------|---------|
| Ecart type / kJ.mol^{-1} | 3,75 | 2,10 |
| Ecart minimal / kJ.mol^{-1} | -9,22 | -3,91 |
| Ecart maximal / kJ.mol^{-1} | 11,69 | 11,46 |
| Nombre de paramètres | 3 | 18 |

Tableau 42 : comparaison des méthodes de calcul des enthalpies de vaporisation.

IV-2-2 Résultats d'estimation des enthalpies de formation dans l'état liquide

Le Tableau 43 récapitule les performances des différentes méthodes ab initio d'estimation des enthalpies de formation à l'état liquide pour l'ensemble des composés de références. On rappelle que chaque méthode passe par un calcul de l'enthalpie ab initio de la molécule à l'état gazeux, qui est ensuite ramenée à l'état de référence thermochimique par la soustraction des paramètres atomiques (ordre 0) ou de groupes (ordres 1 ou 2). Enfin, l'enthalpie de vaporisation obtenue par l'équation de Politzer et Murray avec les paramètres établis dans la section précédente est soustraite pour obtenir l'enthalpie de formation à l'état liquide.

On constate une certaine logique dans ces résultats. L'écart type des estimation par rapport aux valeurs expérimentales passe de 10 kJ.mol^{-1} pour la méthode d'ordre 0 à $8,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour celle d'ordre 1 et $6,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour celle d'ordre 2. L'amplitude entre les écarts extrêmes, supérieure à 100 kJ.mol^{-1} à l'ordre 0 est ramenée à 87 kJ.mol^{-1} à l'ordre 1 et 51 kJ.mol^{-1} à l'ordre 2. Par rapport aux estimations en phase gaz présentées dans les Tableaux 31 (ordre 0), 33 (ordre 1) et 35 (ordre 2) de la section IV-1-2, la dispersion supplémentaire apportée par l'estimation de l'enthalpie de changement d'état est faible, de l'ordre de 1 kJ.mol^{-1} sur l'écart type et 6 kJ.mol^{-1} sur l'amplitude entre écarts extrêmes.

| Méthode d'estimation* | Ordre 0 | Ordre 1 | Ordre 2 |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|
| Ecart type / kJ.mol^{-1} | 10,04 | 8,45 | 6,62 |
| Ecart minimum / kJ.mol^{-1} | -45,27 | -35,09 | -35,06 |
| Ecart maximum / kJ.mol^{-1} | 56,65 | 51,80 | 15,97 |

*Enthalpie de formation en phase gaz : ab initio + contributions d'ordre 0, 1 ou 2. Enthalpie de vaporisation : méthodes de Politzer et Murray avec les paramètres a_v , b_v et c_v ajustés dans ce travail.

Tableau 43 : performances globales des méthodes d'estimation des enthalpies standard de formation à partir du calcul ab initio des composés du soufre dans l'état liquide à 298,15 K.

Le Tableau 44 présente les résultats obtenus par ces trois méthodes en mode prédictif, pour l'échantillon de test de 13 composés. On peut en retirer des conclusions comparables à celles exprimées ci-dessus, même si les écarts de performances sont moins nets sur cet échantillon restreint. Ce tableau ne permet pas de mettre en évidence un caractère systématique pour les erreurs observées. Les niveaux d'erreur obtenus par les trois méthodes pour un composé

donné sont, hormis quelques cas particuliers (2,4-diméthyl-3-thiapentane, 2,2-propanedithiol), généralement cohérents. Cela semblerait indiquer que le choix de la méthode empirique retenue pour opérer le changement d'état de référence ne permet que de rattraper partiellement l'écart dû au calcul quantique.

| Composé | $\Delta H^0_{\text{Liq}} (298,15 \text{ K}) / \text{kJ.mol}^{-1}$ | | | |
|--|---|------------------------------------|--------------------|--------------------|
| | Littérature | Estimations / kJ.mol^{-1} | | |
| | | Ordre 0 | Ordre 1 | Ordre 2 |
| Isobutene C ₄ H ₈ | -38,20 | -43,06 (4,86) | -40,32 (2,12) | -42,77 (4,57) |
| Cyclopentene C ₅ H ₈ | 4,30 | 16,64 (-12,34) | 24,55 (-20,25) | 20,11 (-15,81) |
| 2-méthylpentane C ₆ H ₁₄ | -204,65 | -212,67 (8,02) | -211,43 (6,78) | -212,85 (8,20) |
| Heptane C ₇ H ₁₄ | -224,35 | -242,85 (18,50) | -235,72 (11,37) | -235,15 (10,80) |
| 3-méthyl-1-butanethiol C ₅ H ₁₂ S | -154,10 | -160,38 (6,28) | -159,79 (5,69) | -160,99 (6,89) |
| 3-méthyl-2-pentanethiol C ₆ H ₁₄ S | -182,00 | -174,52 (-7,48) | -180,75 (-1,25) | -181,59 (-0,41) |
| 4-thiaheptane C ₆ H ₁₄ S | -169,58 | -181,61 (12,03) | -175,67 (6,09) | -172,93 (3,35) |
| 5-méthyl-3-thiahexane C ₆ H ₁₄ S | -177,50 | -180,32 (2,82) | -180,74 (3,24) | -179,88 (2,38) |
| 2,4-diméthyl-3-thiapentane C ₆ H ₁₄ S | -181,10 | -182,62 (1,52) | -189,38 (8,28) | -180,41 (-0,69) |
| 3-ethylthiophene C ₆ H ₈ S | 18,70 | 27,54 (-8,84) | 29,91 (-11,21) | 21,43 (-2,73) |
| 6-thiaundecane C ₁₀ H ₂₂ S | -266,14 | -278,09 (11,95) | -274,02 (7,88) | -270,87 (4,73) |
| 2,2-propanedithiol C ₃ H ₈ S ₂ | -92,30 | -86,52 (-5,78) | -95,92 (3,62) | -98,32 (6,02) |
| 2,3-dithiahexane C ₄ H ₁₀ S ₂ | -116,70 | -127,12 (10,42) | -121,90 (5,20) | -130,72 (14,02) |
| Ecart type / kJ.mol^{-1} | | 9,40 | 8,70 | 7,37 |
| Ecart minimum / kJ.mol^{-1} | | -12,34 | -20,25 | -15,81 |
| Ecart maximum / kJ.mol^{-1} | | 18,50 | 11,37 | 14,02 |

Tableau 44 : comparaison de la prédiction de l'enthalpie de formation en phase liquide par les différentes méthodes étudiées et la littérature.

Nous allons présenter dans le chapitre conclusif de ce mémoire la comparaison entre les résultats de l'approche empirique décrite au chapitre III et de l'approche théorique objet du présent chapitre.

Références bibliographiques du chapitre IV

- Allinger, N.L.; Dodziuk, H.; Rogers, D.W.; Naik, S.N. (1982) "Heats of hydrogenation and formation of some 5-membered ring compounds by molecular mechanics calculations and direct measurements", *Tetrahedron*. 38: 1593-1597.
- Basarova, P., Svoboda, V., (1995). "Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method." *Fluid Phase Equilibria* 105: 27-47.
- Chase, M.W., Jr., (1998). "NIST-JANAF Thermochemical Tables", Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9:1-1951.
- Fuchs, R.; Hallman, J.H. (1983) "Heats of vaporization of some monosubstituted cyclopropane, cyclobutane, and cyclopentane derivatives. Some observations on the enthalpies of isodesmic ring opening reactions of cyclobutane derivatives" *Can. J. Chem.* 61: 503-505.
- Good, W.D.; Moore, R.T.; Osborn, A.G.; Douslin, D.R. (1974). "The enthalpies of formation of ethylcyclobutane, methylenecyclobutane, and 1,1-dimethylcyclopropane", *J. Chem. Thermodyn.* 6: 303-310.
- Joback, K. G., Reid, R. C. (1987). "Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions", *Chem. Eng. Comm.*, 57, 233.
- Labbauf, A.; and Rossini, F. D. (1961) "Heats of Combustion, Formation, And Hydrogenation of 14 selected Cyclomonoolefin Hydrocarbons" *J. Phys. Chem.* 65: 476
- Osmont, A. (2007). "Elaboration d'une méthode théorique de calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse et condensée des molécules et radicaux de masse molaire élevée, Application à l'énergétique." 11 juillet 2007. Université d'Orléans.
- Pedley, J. B.; Naylor, R. D.; and Kirby, S. P. (1986) "Thermochemical Data of Organic Compounds" 2nd ed., Chapman-Hall: New York.
- Politzer, P., Ma, Y., Lane, P., Concha, M. (2005). "Computational prediction of standard gas, liquid and solid-phase heats of formation and heats of vaporization and sublimation", *International Journal of Quantum Chemistry* 115: 314-347.
- Stull, D. R., Prophet, H. (1970) JANAF Thermochemical Tables, second edition. National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards, Washington D.C.
- Wiberg, K.B.; Hao, S. (1991) "Enthalpies of hydration of alkenes - Formation of acyclic tert-alcohols", *J. Org. Chem.* 56: 5108-5110.

Chapitre V – Discussion – Conclusion

Ce chapitre représente la conclusion du mémoire, que nous avons souhaité élargir en y incluant une discussion critique sur les deux approches étudiées en parallèle au cours de ce travail. Après une récapitulation des performances des différentes méthodes, nous nous proposons de discuter des avantages et inconvénients des approches empirique et théorique en vue de leur application dans divers domaines scientifiques et d'ingénierie. Vient ensuite la conclusion générale de l'étude et un exposé de perspectives envisageables dans le cas d'une éventuelle poursuite.

V-1 Perspectives d'applications des différentes approches prédictives étudiées

V-1-1 Analyse critique des résultats d'estimation obtenus

On trouvera dans le Tableau 45 un récapitulatif des résultats d'estimation d'enthalpies standard de formation en phase liquide obtenus avec les différentes méthodes testées et décrites dans les chapitres III et IV de ce mémoire. On constate que, en ce qui concerne la précision d'estimation, la méthode empirique basée sur les groupes de Benson se montre nettement supérieure aux différentes méthodes construites sur le calcul ab initio utilisant une théorie de fonctionnelle de la densité de spin électronique. Ces conclusions doivent cependant être nuancées.

| Méthode | Ab initio + paramètres ajustés | | | Groupes de Benson |
|-------------------------------|--------------------------------|---------|---------|-------------------|
| Ecarts / kJ.mol ⁻¹ | Ordre 0 | Ordre 1 | Ordre 2 | |
| Ecart type | 10,04 | 8,45 | 6,62 | 2,47 |
| Ecart minimal | -45,27 | -35,09 | -35,06 | -20,11 |
| Ecart maximal | 56,65 | 51,80 | 15,97 | 20,12 |
| Nb. de paramètres | 3 + 3 | 14 + 3 | 37 + 3 | 64 |
| Nb. de molécules de référence | 169 | 169 | 169 | 400 |
| Nb. de molécules représentées | 182 | 182 | 182 | 418 |

Tableau 45 : récapitulatif des résultats d'estimation obtenus en phase liquide avec les différentes méthodes testées.

D'une part, les différentes méthodes sont construites sur des populations de molécules différentes et utilisent toutes des paramètres ajustables en nombre variable. Les méthodes *ab initio* requièrent entre 3 paramètres atomiques (ordre 0) et 37 paramètres de groupes (ordre 2), auxquels s'ajoutent les 3 paramètres de Politzer et Murray pour la prédiction des enthalpies de vaporisation. Elles ont permis de représenter 182 composés, tandis que les paramètres ont été ajustés sur 169 données de référence. La méthode empirique demande 64 contributions de groupes ajustées sur 400 données et permet de représenter 418 molécules. Le nombre de paramètres requis est un inconvénient majeur des méthodes de contributions de groupes, surtout d'ordre 2. On a vu que lorsque ces contributions sont ajustées sur un nombre trop faible de données (*ab initio* ordre 2, paragraphe IV-1-2-5), la fiabilité et la prédictivité de la méthode pouvait être prise en défaut. Un autre inconvénient de ces méthodes, lié au précédent, est qu'il n'est pas toujours possible de déterminer certaines contributions de groupes apparaissant dans très peu de molécules, ou dans des molécules pour lesquelles il existe très peu de données expérimentales.

D'autre part, les méthodes *ab initio* reposent sur une base théorique très sophistiquée, ce qui les rend difficiles d'accès. Même si, grâce aux logiciels modernes, il n'est pas indispensable d'acquiescer une connaissance approfondie de cette théorie pour mettre en œuvre le calcul prédictif, cette mise en œuvre n'est pas et ne sera sans doute jamais triviale. On peut alors se demander l'intérêt qu'il y a à recourir à une théorie complexe, demandant des temps de calcul importants et offrant des performances inférieures à celles de méthodes infiniment plus simples.

Un élément de réponse à cette question réside dans les perspectives futures que l'on peut tracer pour les deux approches. On peut affirmer qu'avec les groupes d'ordre 2 de Benson combinés à de multiples corrections de structure, on atteint la limite de l'approche empirique. On voit bien que, faute de données de référence en nombre suffisant, il ne sera jamais possible de proposer une base de données complète pour représenter toutes les molécules possibles. *A fortiori*, on voit difficilement ce que pourrait être une extension de cette approche, une méthode de contributions de groupes d'ordre 3, qui permettrait de progresser encore dans la qualité des estimations. A l'inverse, le calcul quantique n'a cessé de progresser depuis les méthodes semi-empiriques, en passant par la théorie SCF, jusqu'aux théories DFT qui présentent actuellement le meilleur compromis entre précision et ressources calcul (Riley 2007, Tirado-Rives 2008). Ces progrès ont été rendus possibles par l'avancée technologique phénoménale des calculateurs. Il est probable que des progrès sont encore à venir dans ces deux domaines complémentaires, théorique et numérique.

Pour conclure cette discussion, nous donnons dans ce qui suit un aperçu des applications possibles des méthodes prédictives.

V-1-2 Quelle approche prédictive pour quelle application ?

La prédiction des données thermodynamiques intervient dans un grand nombre de domaines. Nous tentons d'en présenter une liste, forcément incomplète, divisée entre des applications du domaine de l'ingénierie et des applications plus fondamentales. A chaque fois, nous essaierons de présenter les qualités qui nous semblent essentielles pour satisfaire aux exigences propres au domaine applicatif visé.

V-1-2-1 Ingénierie

a) Ingénierie des matériaux énergétiques

La principale qualité requise pour l'évaluation des propriétés thermochimiques dans le domaine des matériaux énergétiques est la prédictivité. En effet, la prédiction est souvent employée pour réaliser un screening de molécules potentiellement intéressantes avant même de développer une voie de synthèse. La précision requise, de l'ordre de 500 kJ.kg^{-1} est modérée. Des méthodes ab initio sont généralement employées dans ce secteur d'activité.

b) Thermodynamique des procédés

Les données thermodynamiques et enthalpiques servent au calcul des conditions d'équilibre entre phases dans les systèmes multiconstituants, qui interviennent dans de nombreuses opérations de séparation. Les enthalpies de réaction sont également utiles au calcul des réacteurs. Lorsque des estimations prédictives doivent être réalisées, les méthodes empiriques restent très utilisées dans ce secteur.

c) Sécurité des procédés

Le projet CHETAH, initié par l'American Society for Testing Materials (Seaton et al. 1974) et toujours en développement à l'Université d'Alabama,⁴ offre un moyen totalement prédictif d'évaluation du danger d'explosion thermique (inflammation, déflagration, détonation, emballement thermique) d'un système chimique. Ce programme utilise la méthode de Benson pour prédire les données thermochimiques de composés inconnus. Les extensions apportées à cette méthode sont donc particulièrement utiles au développement de ce projet.

V-1-2-2 Recherche fondamentale

a) Chimie théorique

Le calcul ab initio est de plus en plus utilisé pour prédire les chemins réactionnels. Cette approche permet en effet de calculer l'énergie des espèces, non seulement dans leur état stable, mais aussi dans des états excités constituant des étapes intermédiaires de mécanismes réactionnels complexes. Il est ainsi possible de déterminer des énergies de rupture ou de formation de liaisons chimiques (Jursic 1999) ou d'accéder à la thermochimie d'espèces radicalaires (Smith et Radom 1998). On notera que dans un passé récent (Muller et al. 1995), les méthodes empiriques avaient été employées avec succès à ce genre de d'applications.

b) Thermochimie

La détermination de données thermochimiques de corps purs dans les états gazeux et condensés, toutes applications confondues, fait depuis un certain nombre d'années appel aux méthodes ab initio (Rabuck et Scuseria 1999, Jursic 2000). Ces travaux se développent de manière considérable, au point qu'il est impossible aujourd'hui de les citer tous. Au point même de palier certaines insuffisances expérimentales (Dorofeeva et Ryzhova 2009).

⁴ [http:// www.southalabama.edu/engineering/chemical/chetah/index.html](http://www.southalabama.edu/engineering/chemical/chetah/index.html)

V-1-3 Automatisation de la méthode de Benson

Dans cette partie nous présentons le programme de découpage automatique selon la méthode de Benson que nous avons programmé sous Fortran. On ne présentera que le cas simple pour le traitement des hydrocarbures. La procédure est similaire pour les composés CHS, puisque le soufre est traité de la même manière que le pseudo-élément Cd, les deux étant divalents.

Notons que des travaux du même type ont déjà été réalisés (Muller et al. 1995). L'originalité de notre programme est de se baser sur le code SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry Specification) qui est une description standardisée de la structure des molécules sous forme de chaînes de caractères alphanumériques. Un exemple est donné dans le Tableau 46 pour une molécule fortement ramifiée et porteuse d'un cycle benzénique. Ce code peut être généré à partir de la structure chimique en 2D par plusieurs éditeurs de structure chimique. Dans notre cas nous avons utilisé le logiciel ChemDraw® (Cambridge Software Inc.).

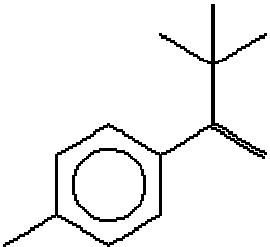
| | |
|--|---|
|  | <p>Code SMILES :</p> <chem>CC1=CC=C(C(C(C)(C)C)=C)C=C1</chem> |
|--|---|

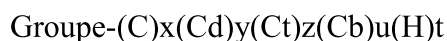
Tableau 46 : code SMILES du 2-p-toluy-3,3-diméthylbutène.

Notre programme, dont un organigramme simplifié est présenté Figure 19, explore ce code en parcourant tous les caractères. Selon la nature du caractère de position *i*, ainsi que des caractères dans les positions voisines *i*+1, *i*-1, *i*+2 et *i*-2, il détermine la nature de chaque groupe selon le découpage de la méthode de Benson. Durant cette exploration du code SMILE, il y a la possibilité de repérer des chiffres qui marquent le début d'un cycle, dans ce cas un sous-programme nommé « Fermeture_cycle » sera lancé afin de repérer l'autre chiffre qui marque la fin du cycle et aussi déterminer la dimension du cycle (c'est-à-dire le nombre de carbone au sein du cycle) qui va servir à déterminer la nature de la correction de structure. Dans le cas de plusieurs cycles, chaque cycle est repéré par un numéro différent. Si le cycle comporte 6 carbones, la routine « Nature_cycle » teste s'il s'agit d'un noyau benzénique.

Si au cours de l'exploration on rencontre une parenthèse ouverte '(', qui indique la présence d'une ramification, le sous-programme « Fermeture » va chercher la position de la fermeture de cette parenthèse ')'. Après l'exécution de ce sous-programme notre programme principal va déterminer les corrections gauches selon le nombre de ramification au sein de la molécule.

Le premier et le deuxième élément de la chaîne de caractère ainsi que ceux de la position (*n*-1) et *n*, *n* étant le nombre d'éléments dans la chaîne de caractères, sont traités séparément car dans ces cas les positions *i*+1, *i*-1, *i*+2 et *i*-2 ne sont pas toutes possibles.

Cette exploration de la chaîne du caractère du code SMILES de la molécule permet de déterminer la nature du « groupe » présenté sous la forme :



ainsi que les nombres d'éléments auxquels il est lié : x, y, z, et u. Le nombre d'atome d'hydrogène t est calculé par soustraction.

La détermination des groupes permet d'affecter à chaque groupe sa contribution à l'aide du sous-programme « Contribution », qui utilise le fichier texte Données.txt où nous avons rassemblé les contributions de tous les groupe possibles. Pour le cas des hydrocarbures, il y a 96 groupes de Benson possibles. Après cette étape, le programme crée un fichier de sortie où sont rapportés les groupes, leur contribution ainsi que la grandeur thermochimique calculée par sommation des contributions. Dans le cas de la molécule représentée dans le Tableau 46, on obtient le résultat donné au Tableau 47 pour le calcul de l'enthalpie standard de formation en phase gaz.

Un avantage de ce programme, qui demandera à être étendu à d'autres éléments, est de permettre l'estimation prédictive de toutes les grandeurs accessibles aux contributions de groupes de Benson, que ce soit pour l'état gazeux ou les états condensés. Il constituera alors une aide précieuse à la mise en œuvre de la méthode de Benson, à destination d'utilisateurs ne disposant pas de bases particulières en chimie.

| calcul de l'enthalpie de formation | | | |
|--|---|---------|---|
| par la methode de contribution de groupe de BENSON en kcal/mol | | | |
| C- (Cb) (H) 3 | ! | -10.200 | ! |
| Cb- (C) | ! | 5.510 | ! |
| Cb- (H) | ! | 3.300 | ! |
| Cb- (H) | ! | 3.300 | ! |
| Cb- (Cd) | ! | 5.680 | ! |
| Cd- (C) (Cb) | ! | 8.640 | ! |
| C- (C) 3 (Cd) | ! | 1.680 | ! |
| C- (C) (H) 3 | ! | -10.200 | ! |
| C- (C) (H) 3 | ! | -10.200 | ! |
| C- (C) (H) 3 | ! | -10.200 | ! |
| Cd- (H) 2 | ! | 6.260 | ! |
| Cb- (H) | ! | 3.300 | ! |
| Cb- (H) | ! | 3.300 | ! |
| DeltaH (kcal/mol) = 9.160 | | | |
| la molécule traitée est la suivante: CC1=CC=C(C(C(C)(C)C)=C)C=C1 | | | |
| cette molécule à été traitée le : 25-May-09 à : 17:26:46 | | | |

Tableau 47 : fichier de sortie généré par le programme de découpage automatique en groupes de Benson.

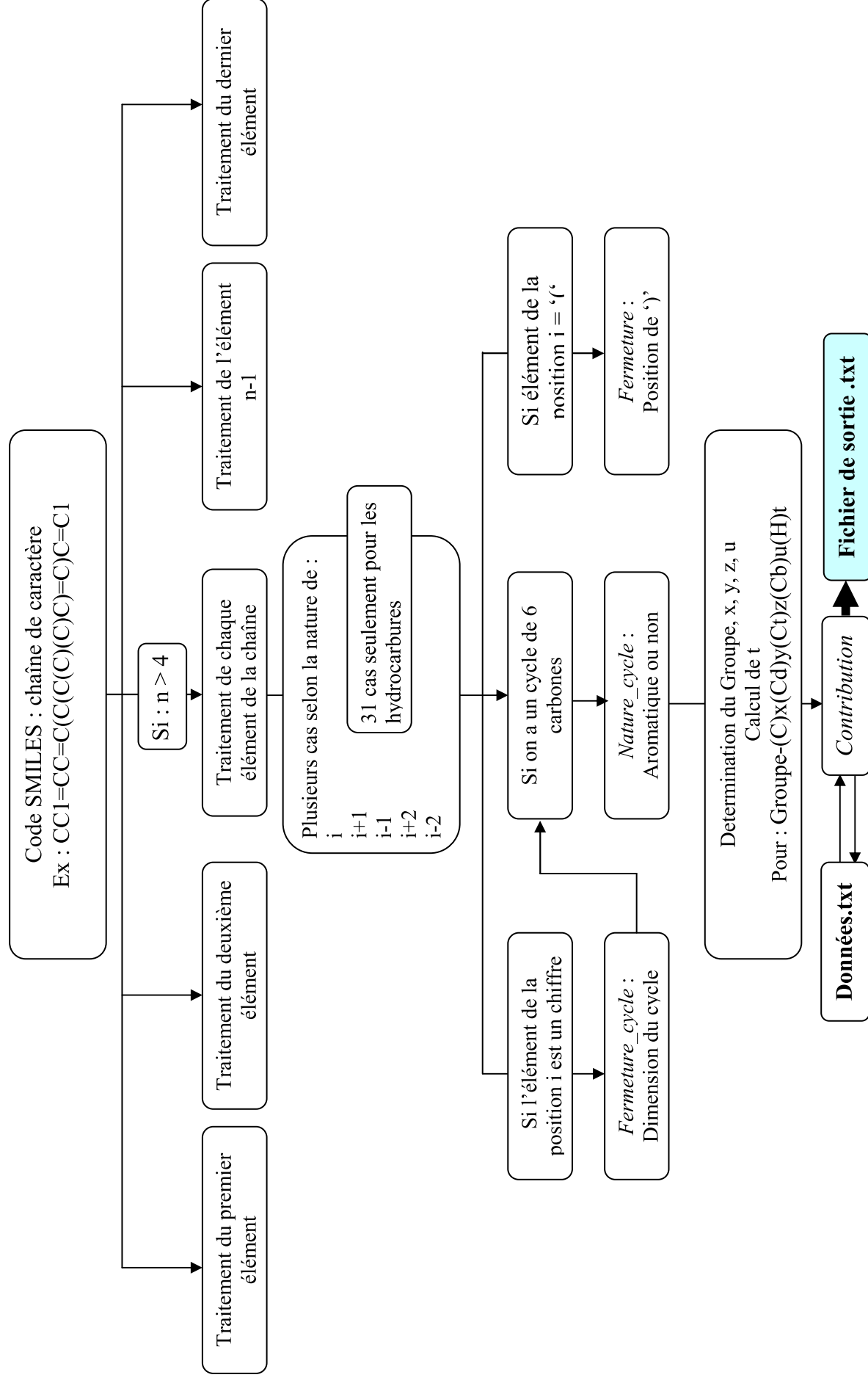


Figure 19 : organigramme du programme de recherche automatisé des groupes de Benson.

V-2 Conclusion générale

V-2-1 Travail réalisé - Résultats obtenus

Au cours de ce travail, nous avons développé et testé différentes méthodes d'estimation prédictive de l'enthalpie standard de formation à 298,15 K des composés du soufre dans les états gazeux et liquide.

Une première méthode fondée sur l'additivité de contributions de groupes, démontrée par de nombreuses études pour la phase gaz, a été étendue à la phase liquide. Un ensemble de 400 données de référence ont permis de déterminer 64 paramètres permettant une estimation prédictive sur les hydrocarbure (alcane et alcène), les thiols, thio-éthers, disulfures, thiophènes, sulfoxydes, sulfones, sulfites et sulfates organiques. Cette méthode, comparée à une méthode comparable existante, a montré une supériorité certaine, puisque la précision des estimations obtenues est globalement meilleure, mais surtout, le jeu de contributions de groupes que nous proposons est beaucoup plus complet et permet donc de traiter un nombre bien plus élevé de molécules.

Trois méthodes fondées sur un calcul ab initio d'énergie moléculaire ont été construites à partir d'un échantillon plus réduit de 182 données. La première de ces méthodes utilise 3 paramètres atomiques pour déterminer les enthalpies de formation dans l'état standard à partir des énergies ab initio. La seconde utilise 14 paramètres de groupes d'ordre 1 et la troisième 37 paramètres de groupes d'ordre 2. Le passage à la phase liquide a été obtenu, toujours grâce aux résultats de calculs ab initio, par une méthode empirique reliant les enthalpies de changement d'état à la variabilité du potentiel de surface moléculaire.

Ces travaux nous ont permis de discuter des domaines d'application et des avantages et inconvénients des approches théoriques et empiriques. Il en ressort que les méthodes à forte base théorique, comme le calcul quantique ab initio, restent d'un abord complexe et ne peuvent pour le moment rivaliser avec les méthodes empiriques en termes de précision pour des molécules de taille importante. En revanche, elles présentent des perspectives de progrès considérables, ce qui n'est pas le cas des méthodes de contributions de groupes.

Un programme a été développé pour réaliser automatiquement la recherche des groupes de Benson constitutifs d'une molécule représentée sous un format normalisé facile à obtenir. Ce programme pourrait servir d'interface pour le calcul de grandeurs thermochimiques variées à partir d'une représentation graphique de la structure moléculaire.

Parallèlement, nous avons reconditionné un équipement expérimental afin de permettre la détermination des enthalpies standard de formation des dérivés du soufre. Cette mesure, impossible avec les calorimètres conventionnels disponibles dans le commerce, nécessite un équipement spécifique assez rare : le calorimètre à bombe mobile, ou rotative. L'appareil ayant été modernisé, testé et étalonné, nous avons validé sur un composé standard un protocole expérimental pour la mesure des énergies de combustion de composés soufrés. Une correction d'état de référence calculée selon un processus prenant en compte les conditions réelles, non standard, des expériences, permet de déduire de la mesure une énergie interne standard de combustion, d'où sont tirées les enthalpies standard de combustion, puis de

formation. Le protocole a pu être appliqué à trois composés dont l'enthalpie de formation restait inconnue à ce jour.

V-2-2 Perspectives

Sur le plan expérimental, ce travail a permis de remettre en état un appareil dont il existe très peu d'exemplaires dans le monde, mais surtout de fournir un protocole expérimental validé pour la détermination de grandeurs thermochimiques standard. Même si on n'a pas pu, par manque de temps, obtenir un grand nombre de données nouvelles, ce dispositif restera un acquis pour le Laboratoire et permettra par la suite de produire des mesures de qualité.

Le programme automatique de découpage en groupes de Benson pourrait aisément être étendu à d'autres éléments, tels que l'oxygène, l'azote ou les halogènes et permettre ainsi de traiter la majorité des composés organiques d'intérêt industriel. On peut envisager de l'interfacer à un logiciel de dessin moléculaire afin de permettre une mise en œuvre de cette méthode prédictive très performante de façon transparente pour l'utilisateur.

Une autre perspective serait d'utiliser le calcul *ab initio* pour palier le manque de données expérimentales, qui ne permet pas de compléter les listes de contributions de groupes, ce qui rend trop souvent ces méthodes inopérantes. Une telle application devrait bien sûr être testée afin d'évaluer avec certitude la précision des résultats fournis.

Références bibliographiques du chapitre V

- Dorofeeva, O. V., Ryzhova, O. N. (2009). "Revision of standard molar enthalpies of formation of glycine and L-alanine in the gaseous phase on the basis of theoretical calculations." *J. Chem. Thermodynamics* 41(4): 433-438.
- Jursic, B. S. (1999). "High level ab initio and density functional theory study of bond dissociation energy and enthalpy of formation for hypochloric and hypobromic acids." *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 467: 173–179.
- Jursic, B. S. (2000). "Computing the heat of formation for cubane and tetrahedrane with density functional theory and complete basis set ab initio methods." *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 499: 137–140.
- Muller, C., Michel, V., Scacchi, G., Côme, G. M. (1995). "THERGAS : a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase." *J. Chem. Phys.* 92: 1154-1178.
- Rabuck, A. D., Scuseria, G. E., (1999). "Assessment of recently developed density functionals for the calculation of enthalpies of formation in challenging cases", *Chemical Physics Letters* 309: 450–456.
- Riley, K. E., Op't Holt B. T., Merz, K.M. (2007). "Critical Assessment of the Performance of Density Functional Methods for Several Atomic and Molecular Properties." *J. Chem. Theory Comput.* 3(2): 407-433.
- Seaton, W. H., Freedman, E., Treweek D. N. (1974) "CHETAH: The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program" ASTM Data Series: DS 51.
- Smith, B. J., Radom, L. (1998). "Heat of Formation of the *tert*-Butyl Radical." *J. Phys. Chem. A* 102: 10787-10790.
- Tirado-Rives, J., Jorgensen, W. L. (2008). "Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules." *J. Chem. Theory Comput.* 4(2): 297-306.

Annexe 1 : banque de données utilisées pour l'extension de la méthode de Benson

Le tableau suivant présente la banque de données d'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298,15 K, de 400 molécules $C_xH_yO_zS_t$ utilisées pour la détermination des contributions de groupe de Benson.

| Composé | Formule chimique | CAS | masse molaire (g/mol) | $\Delta_f H_{Liq}^0$ (kJ/mol) à 25 °C |
|-------------------------------|----------------------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|
| methanethiol | CH ₄ S | 74-93-1 | 48.109 | -46.40 |
| thiacyclopropane | C ₂ H ₄ S | 420-12-2 | 60.120 | 51.92 |
| ethanethiol | C ₂ H ₆ S | 75-08-1 | 62.136 | -73.35 |
| 2-thiapropane | C ₂ H ₆ S | 75-18-3 | 62.136 | -65.27 |
| thiacyclobutane | C ₃ H ₆ S | 287-27-4 | 74.147 | 25.10 |
| 2-propanethiol | C ₃ H ₈ S | 75-33-2 | 76.143 | -105.52 |
| 2-thiabutane | C ₃ H ₈ S | 624-89-5 | 76.163 | -91.59 |
| thiophene | C ₄ H ₄ S | 110-02-1 | 84.142 | 80.71 |
| 2,5-dihydrothiophene | C ₄ H ₆ S | 1708-32-3 | 86.158 | 47.32 |
| thiacyclopentane | C ₄ H ₈ S | 110-01-0 | 88.174 | -72.80 |
| 2-ethylthiirane | C ₄ H ₈ S | 3195-86-6 | 88.174 | -14.10 |
| 2,2-dimethylthiirane | C ₄ H ₈ S | 3772-13-2 | 88.174 | -24.18 |
| cis-2,3-dimethylthiirane | C ₄ H ₈ S | 5954-71-2 | 88.174 | -24.18 |
| trans-2,3-dimethylthiirane | C ₄ H ₈ S | 5955-98-6 | 88.174 | -29.37 |
| 2-methyl-2-propanethiol | C ₄ H ₁₀ S | 75-66-1 | 90.189 | -140.21 |
| 1-butanethiol | C ₄ H ₁₀ S | 109-79-5 | 90.189 | -124.35 |
| 3-thiapentane | C ₄ H ₁₀ S | 352-93-2 | 90.189 | -119.29 |
| 2-methyl-1-propanethiol | C ₄ H ₁₀ S | 513-44-0 | 90.189 | -131.96 |
| 2-butanethiol | C ₄ H ₁₀ S | 513-53-1 | 90.189 | -130.25 |
| 2-thiapentane | C ₄ H ₁₀ S | 3877-15-4 | 90.189 | -118.20 |
| 2-methylthiophene | C ₅ H ₆ S | 554-14-3 | 98.169 | 44.77 |
| 3-methylthiophene | C ₅ H ₆ S | 616-44-4 | 98.169 | 43.26 |
| 2,5-dihydro-3-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 42855-50-5 | 100.185 | 59.60 |
| 2,5-dihydro-2-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 55273-87-5 | 100.185 | 56.90 |
| 2,3-dihydro-4-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 111669-51-3 | 100.185 | 61.70 |
| 2,3-dihydro-2-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 800001-40-5 | 100.185 | 53.70 |
| 2,3-dihydro-3-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 800001-41-6 | 100.185 | 53.70 |
| thiacyclohexane | C ₅ H ₁₀ S | 1613-51-0 | 102.200 | -106.02 |
| 2-methylthiacyclopentane | C ₅ H ₁₀ S | 1795-09-1 | 102.200 | -105.14 |
| 3-methylthiacyclopentane | C ₅ H ₁₀ S | 4740-00-5 | 102.200 | -102.30 |
| trimethylthiirane | C ₅ H ₁₀ S | 53971-47-4 | 102.200 | -60.54 |
| 1-pentanethiol | C ₅ H ₁₂ S | 110-66-7 | 104.216 | -150.92 |
| 3-methyl-1-butanethiol | C ₅ H ₁₂ S | 541-31-1 | 104.216 | -154.10 |
| 3-pentanethiol | C ₅ H ₁₂ S | 616-31-9 | 104.216 | -156.50 |
| 2-thiahexane | C ₅ H ₁₂ S | 628-29-5 | 104.216 | -142.26 |
| 2,2-dimethyl-1-propanethiol | C ₅ H ₁₂ S | 1679-08-9 | 104.216 | -165.10 |
| 2-methyl-2-butanethiol | C ₅ H ₁₂ S | 1679-09-0 | 104.216 | -162.63 |
| 2-methyl-1-butanethiol | C ₅ H ₁₂ S | 1878-18-8 | 104.216 | -154.10 |
| 2-pentanethiol | C ₅ H ₁₂ S | 2084-19-7 | 104.216 | -156.20 |
| 3-thiahexane | C ₅ H ₁₂ S | 4110-50-3 | 104.216 | -144.81 |
| 4-methyl-2-thiapentane | C ₅ H ₁₂ S | 5008-69-5 | 104.216 | -150.20 |
| 2-methyl-3-thiapentane | C ₅ H ₁₂ S | 5145-99-3 | 104.216 | -152.20 |
| 3,3-dimethyl-2-thiabutane | C ₅ H ₁₂ S | 6163-64-0 | 104.216 | -156.80 |
| 3-methyl-2-thiapentane | C ₅ H ₁₂ S | 10359-64-5 | 104.216 | -149.00 |
| 3,4-dimethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 632-15-5 | 112.196 | 7.00 |
| 2,3-dimethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 632-16-6 | 112.196 | 7.00 |
| 2,4-dimethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 638-00-6 | 112.196 | 7.00 |
| 2,5-dimethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 638-02-8 | 112.196 | 7.00 |
| 2-ethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 872-55-9 | 112.196 | 20.70 |
| 3-ethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 1795-01-3 | 112.196 | 18.70 |

| Composé | Formule chimique | CAS | masse molaire (g/mol) | $\Delta_f H_{Liq}^0$ (kJ/mol) à 25 °C |
|------------------------------------|------------------|------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 2-ethylthiacyclopentane | C6H12S | 1551-32-2 | 116.227 | -130.80 |
| thiacycloheptane | C6H12S | 4753-80-4 | 116.227 | -112.97 |
| cis-3,4-dimethylthiolane | C6H12S | 05/11/5161 | 116.227 | -127.90 |
| trans-3,4-dimethylthiolane | C6H12S | 06/12/5161 | 116.227 | -133.80 |
| cis-2,5-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-13-7 | 116.227 | -128.90 |
| trans-2,5-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-14-8 | 116.227 | -134.90 |
| 2,2-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-75-1 | 116.227 | -138.90 |
| cis-2,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-77-3 | 116.227 | -128.90 |
| trans-2,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-78-4 | 116.227 | -134.80 |
| cis-2,4-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-79-5 | 116.227 | -128.50 |
| trans-2,4-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-80-8 | 116.227 | -134.40 |
| 3-ethylthiacyclopentane | C6H12S | 62184-67-2 | 116.227 | -127.90 |
| 1-hexanethiol | C6H14S | 111-31-9 | 118.243 | -175.20 |
| 4-thiaheptane | C6H14S | 111-47-7 | 118.243 | -169.58 |
| 2,4-dimethyl-3-thiapentane | C6H14S | 625-80-9 | 118.243 | -181.10 |
| 3-thiaheptane | C6H14S | 638-46-0 | 118.243 | -171.96 |
| 5-methyl-3-thiahexane | C6H14S | 1613-45-2 | 118.243 | -177.50 |
| 3-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | 1633-88-1 | 118.243 | -178.90 |
| 2-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | 1633-89-2 | 118.243 | -179.80 |
| 3-hexanethiol | C6H14S | 1633-90-5 | 118.243 | -180.00 |
| 2-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | 1633-97-2 | 118.243 | -187.90 |
| 2-ethyl-1-butanethiol | C6H14S | 1638-97-7 | 118.243 | -177.80 |
| 3,3-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | 1638-98-8 | 118.243 | -189.70 |
| 3,3-dimethyl-2-butanethiol | C6H14S | 1638-99-9 | 118.243 | -188.30 |
| 2,3-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | 1639-00-5 | 118.243 | -182.30 |
| 2,3-dimethyl-2-butanethiol | C6H14S | 1639-01-6 | 118.243 | -186.60 |
| 2,2-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | 1639-02-7 | 118.243 | -185.90 |
| 3-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | 1639-03-8 | 118.243 | -184.20 |
| 2-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | 1639-04-9 | 118.243 | -182.90 |
| 4-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | 1639-05-0 | 118.243 | -186.70 |
| 2-hexanethiol | C6H14S | 1679-06-7 | 118.243 | -181.70 |
| 2-thiaheptane | C6H14S | 1741-83-9 | 118.243 | -166.77 |
| 3-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | 4081-71-4 | 118.243 | -182.00 |
| 4-methyl-3-thiahexane | C6H14S | 5008-72-0 | 118.243 | -176.30 |
| 2-methyl-3-thiahexane | C6H14S | 5008-73-1 | 118.243 | -178.00 |
| 4,4-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | 6079-57-8 | 118.243 | -184.00 |
| 5-methyl-2-thiahexane | C6H14S | 13286-90-3 | 118.243 | -175.10 |
| 3-methyl-2-thiahexane | C6H14S | 13286-91-4 | 118.243 | -174.80 |
| 3,3-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | 13286-92-5 | 118.243 | -178.30 |
| 2,2-dimethyl-3-thiapentane | C6H14S | 14290-92-7 | 118.243 | -184.10 |
| 4-methyl-2-thiahexane | C6H14S | 15013-37-3 | 118.243 | -172.90 |
| 4-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | 53897-50-0 | 118.243 | -182.00 |
| 3,4-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | 53897-51-1 | 118.243 | -177.70 |
| 3-ethyl-2-thiapentane | C6H14S | 57093-84-2 | 118.243 | -173.10 |
| 2-heptanethiol | C7H16S | 628-00-2 | 132.270 | -207.40 |
| 1-heptanethiol | C7H16S | 1639-09-4 | 132.270 | -200.08 |
| 2-thiooctane | C7H16S | 20291-60-5 | 132.270 | -192.40 |
| 3-thiooctane | C7H16S | 26158-99-6 | 132.270 | -197.60 |
| 1-octanethiol | C8H18S | 111-88-6 | 146.297 | -225.70 |
| 5-thianonane | C8H18S | 544-40-1 | 146.297 | -220.75 |
| 2-octanethiol | C8H18S | 3001-66-9 | 146.297 | -233.00 |
| 3-thianonane | C8H18S | 7309-44-6 | 146.297 | -223.10 |
| 2-thianonane | C8H18S | 20291-61-6 | 146.297 | -217.90 |

| Composé | Formule chimique | CAS | masse molaire (g/mol) | $\Delta_f H_{Liq}^0$ (kJ/mol) à 25 °C |
|--------------------|------------------|------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 1-nonanethiol | C9H20S | 1455-21-6 | 160.324 | -251.30 |
| 2-thiadecane | C9H20S | 3698-95-1 | 160.324 | -243.50 |
| 2-nonanethiol | C9H20S | 13281-11-3 | 160.324 | -258.60 |
| 3-thiadecane | C9H20S | 24768-44-3 | 160.324 | -248.70 |
| 1-decanethiol | C10H22S | 143-10-2 | 174.351 | -276.44 |
| 6-thiaundecane | C10H22S | 872-10-6 | 174.351 | -266.14 |
| 3-thiaundecane | C10H22S | 3698-94-0 | 174.351 | -274.30 |
| 2-decanethiol | C10H22S | 13402-60-3 | 174.351 | -284.20 |
| 2-thiaundecane | C10H22S | 59973-07-8 | 174.351 | -269.10 |
| 1-undecanethiol | C11H24S | 5332-52-5 | 188.378 | -302.40 |
| 2-thiadodecane | C11H24S | 22438-39-7 | 188.378 | -294.70 |
| 3-thiadodecane | C11H24S | 59973-08-9 | 188.378 | -299.90 |
| 2-undecanethiol | C11H24S | 62155-02-6 | 188.378 | -309.70 |
| 1-dodecanethiol | C12H26S | 112-55-0 | 202.404 | -328.00 |
| 7-thiatridecane | C12H26S | 6294-31-1 | 202.404 | -319.50 |
| 2-thiatridecane | C12H26S | 7289-44-3 | 202.404 | -320.30 |
| 2-dodecanethiol | C12H26S | 14402-50-7 | 202.404 | -335.30 |
| 3-thiatridecane | C12H26S | 19313-61-2 | 202.404 | -325.50 |
| 2-thiatetradecane | C13H28S | 3698-89-3 | 216.431 | -345.90 |
| 1-tridecanethiol | C13H28S | 19484-26-5 | 216.431 | -353.60 |
| 2-tridecanethiol | C13H28S | 62155-03-7 | 216.431 | -360.90 |
| 3-thiatetradecane | C13H28S | 66577-30-8 | 216.431 | -351.10 |
| 8-thiapentadecane | C14H30S | 629-65-2 | 230.458 | -369.40 |
| 1-tetradecanethiol | C14H30S | 2079-95-0 | 230.458 | -379.20 |
| 3-thiapentadecane | C14H30S | 2851-83-4 | 230.458 | -376.70 |
| 2-tetradecanethiol | C14H30S | 62155-04-8 | 230.458 | -386.50 |
| 2-thiapentadecane | C14H30S | 62155-09-3 | 230.458 | -371.50 |
| 2-thiahexadecane | C15H32S | 7289-45-4 | 244.485 | -397.10 |
| 1-pentadecanethiol | C15H32S | 25276-70-4 | 244.485 | -404.80 |
| 2-pentadecanethiol | C15H32S | 62155-05-9 | 244.485 | -412.10 |
| 3-thiahexadecane | C15H32S | 66271-81-6 | 244.485 | -402.30 |
| 9-thiaheptadecane | C16H34S | 06/08/2690 | 258.512 | -427.81 |
| 1-hexadecanethiol | C16H34S | 2917-26-2 | 258.512 | -430.40 |
| 2-thiaheptadecane | C16H34S | 62155-10-6 | 258.512 | -422.70 |
| 2-hexadecanethiol | C16H34S | 66271-53-2 | 258.512 | -437.70 |
| 3-thiaheptadecane | C16H34S | 66271-54-3 | 258.512 | -427.90 |
| 2-thiaoctadecane | C17H36S | 27563-68-4 | 272.539 | -448.30 |
| 1-heptadecanethiol | C17H36S | 53193-22-9 | 272.539 | -456.00 |
| 3-thiaoctadecane | C17H36S | 64919-20-6 | 272.539 | -453.40 |
| 2-heptadecanethiol | C17H36S | 66577-60-4 | 272.539 | -463.30 |
| 10-thianonadecane | C18H38S | 929-98-6 | 286.566 | -469.40 |
| 1-octadecanethiol | C18H38S | 2885-00-9 | 286.566 | -481.60 |
| 2-octadecanethiol | C18H38S | 62155-06-0 | 286.566 | -488.90 |
| 2-thianonadecane | C18H38S | 62155-11-7 | 286.566 | -473.90 |
| 3-thianonadecane | C18H38S | 66292-31-7 | 286.566 | -479.00 |
| 2-thiaicosane | C19H40S | 40289-98-3 | 300.593 | -499.40 |
| 1-nonadecanethiol | C19H40S | 53193-23-0 | 300.593 | -507.20 |
| 2-nonadecanethiol | C19H40S | 62155-07-1 | 300.593 | -514.50 |
| 3-thiaicosane | C19H40S | 66359-40-8 | 300.593 | -504.60 |
| 11-thiahenicosane | C20H42S | 693-83-4 | 314.619 | -519.30 |
| 1-eicosanethiol | C20H42S | 13373-97-2 | 314.619 | -532.70 |
| 3-thiahenicosane | C20H42S | 41947-84-6 | 314.619 | -530.20 |
| 2-eicosanethiol | C20H42S | 62155-08-2 | 314.619 | -540.10 |

| Composé | Formule chimique | CAS | masse molaire (g/mol) | $\Delta_f H_{Liq}^0$ (kJ/mol) à 25 °C |
|---------------------------------|------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 2-thiahenicosane | C20H42S | 62155-12-8 | 314.619 | -525.00 |
| methanedithiol | CH4S2 | 6725-64-0 | 80.175 | -25.80 |
| 1,1-ethanedithiol | C2H6S2 | 69382-62-3 | 94.202 | -58.00 |
| 2,3-dithiabutane | C2H6S2 | 624-92-0 | 94.202 | -62.76 |
| 1,2-ethanedithiol | C2H6S2 | 540-63-6 | 94.202 | -53.70 |
| 1,3-propanedithiol | C3H8S2 | 109-80-8 | 108.229 | -78.70 |
| 1,2-propanedithiol | C3H8S2 | 814-67-5 | 108.229 | -83.30 |
| 2,2-propanedithiol | C3H8S2 | 1687-47-4 | 108.229 | -92.30 |
| 2,3-dithiapentane | C3H8S2 | 20333-39-5 | 108.229 | -90.90 |
| 1,1-propanedithiol | C3H8S2 | 88497-17-0 | 108.229 | -82.10 |
| 3,4-dithiahexane | C4H10S2 | 110-81-6 | 122.255 | -120.00 |
| 1,4-butanedithiol | C4H10S2 | 1191-08-8 | 122.255 | -105.10 |
| 2,3-dithiahexane | C4H10S2 | 2179-60-4 | 122.255 | -116.70 |
| 2,3-butanedithiol | C4H10S2 | 4532-64-3 | 122.255 | -111.70 |
| 2-methyl-1,3-propanedithiol | C4H10S2 | 5337-95-1 | 122.255 | -107.20 |
| 2,2-butanedithiol | C4H10S2 | 15089-43-7 | 122.255 | -113.80 |
| 1,2-butanedithiol | C4H10S2 | 16128-68-0 | 122.255 | -107.40 |
| 2-methyl-3,4-dithiapentane | C4H10S2 | 40136-65-0 | 122.255 | -123.50 |
| 2-methyl-1,2-propanedithiol | C4H10S2 | 68281-07-2 | 122.255 | -116.20 |
| 1,1-butanedithiol | C4H10S2 | 500012-74-8 | 122.255 | -107.90 |
| 2-methyl-1,1-propanedithiol | C4H10S2 | 500012-75-9 | 122.255 | -111.70 |
| 1,5-pentanedithiol | C5H12S2 | 928-98-3 | 136.282 | -129.70 |
| 2,4-pentanedithiol | C5H12S2 | 08/08/4038 | 136.282 | -138.70 |
| 2,2-dimethyl-1,3-propanedithiol | C5H12S2 | 53555-42-3 | 136.282 | -139.40 |
| 3,4-dithiaheptane | C5H12S2 | 30453-31-7 | 136.282 | -143.90 |
| 2-methyl-1,4-butanedithiol | C5H12S2 | 6943-89-1 | 136.282 | -132.10 |
| 2-ethyl-1,3-propanedithiol | C5H12S2 | 13044-74-1 | 136.252 | -131.00 |
| 3,3-pentanedithiol | C5H12S2 | 14272-18-5 | 136.282 | -135.30 |
| 2,2-pentanedithiol | C5H12S2 | 15089-45-9 | 136.282 | -139.60 |
| 3-methyl-2,2-butanedithiol | C5H12S2 | 15089-46-0 | 136.282 | -139.50 |
| 2,2-dimethyl-3,4-dithiapentane | C5H12S2 | 35166-82-6 | 136.282 | -158.60 |
| 2-methyl-1,3-butanedithiol | C5H12S2 | 54812-83-8 | 136.282 | -135.20 |
| 2,3-dithiaheptane | C5H12S2 | 60779-24-0 | 136.282 | -142.40 |
| 2-methyl-4,5-dithiahexane | C5H12S2 | 67421-83-4 | 136.282 | -148.70 |
| 3-methyl-4,5-dithiahexane | C5H12S2 | 67421-87-8 | 136.282 | -147.50 |
| 2-methyl-2,3-butanedithiol | C5H12S2 | 90942-12-4 | 136.282 | -140.30 |
| 3-methyl-1,3-butanedithiol | C5H12S2 | 98139-71-0 | 136.282 | -140.80 |
| 1,2-pentanedithiol | C5H12S2 | 130431-63-9 | 136.282 | -133.20 |
| 1,1-pentadithiol | C5H12S2 | 800001-46-1 | 136.282 | -133.70 |
| 1,3-pentadithiol | C5H12S2 | 800001-48-3 | 136.282 | -133.20 |
| 2,3-pentadithiol | C5H12S2 | 800001-49-4 | 136.282 | -135.80 |
| 2-methyl-1,1-butanedithiol | C5H12S2 | 800001-50-7 | 136.282 | -134.90 |
| 2-methyl-1,2-butanedithiol | C5H12S2 | 800001-51-8 | 136.282 | -137.70 |
| 3-methyl-1,1-butanedithiol | C5H12S2 | 800001-52-9 | 136.282 | -138.70 |
| 2,2-dimethyl-1,1-propanedithiol | C5H12S2 | 800001-54-1 | 136.282 | -141.50 |
| 4,5-dithiaoctane | C6H14S2 | 629-19-6 | 150.309 | -170.79 |
| 2,2-dimethyl-3,4-dithiahexane | C6H14S2 | 4151-69-3 | 150.309 | -185.90 |
| 2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane | C6H14S2 | 4253-89-8 | 150.309 | -183.30 |
| 2-methyl-3,4-dithiaheptane | C6H14S2 | 33672-51-4 | 150.309 | -176.50 |
| 6-methyl-3,4-dithiaheptane | C6H14S2 | 40136-66-1 | 150.309 | -176.00 |
| 3-methyl-4,5-dithiaheptane | C6H14S2 | 54166-53-9 | 150.309 | -174.80 |
| 3,4-dithiaoctane | C6H14S2 | 63986-03-8 | 150.309 | -169.70 |
| 2-methyl-5,6-dithiaheptane | C6H14S2 | 72437-56-0 | 150.309 | -173.60 |

| Composé | Formule chimique | CAS | masse molaire (g/mol) | $\Delta_f H_{Liq}^0$ (kJ/mol) à 25 °C |
|--------------------------------------|------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 2,3-dimethyl-4,5-dithiahexane | C6H14S2 | 72437-57-1 | 150.309 | -176.20 |
| 2,2-dimethyl-4,5-dithiahexane | C6H14S2 | 72437-58-2 | 150.309 | -182.50 |
| 2,3-dithiaoctane | C6H14S2 | 72437-68-4 | 150.309 | -168.20 |
| 4-methyl-2,3-dithiaheptane | C6H14S2 | 800001-55-2 | 150.309 | -173.30 |
| 5-methyl-2,3-dithiaheptane | C6H14S2 | 800001-56-3 | 150.309 | -171.40 |
| 4-ethyl-2,3-dithiahexane | C6H14S2 | 800001-57-4 | 150.309 | -171.60 |
| 4,4-dimethyl-2,3-dithiahexane | C6H14S2 | 800001-58-5 | 150.309 | -180.10 |
| 5,6-dithiadecane | C8H18S2 | 629-45-8 | 178.363 | -222.20 |
| 6,7-dithiadodecane | C10H22S2 | 112-51-6 | 206.417 | -274.00 |
| 7,8-dithiatetradecane | C12H26S2 | 10496-15-8 | 234.470 | -325.00 |
| 8,9-dithiahexadecane | C14H30S2 | 10496-16-9 | 262.524 | -376.00 |
| 9,10-dithiaoctadecane | C16H34S2 | 822-27-5 | 290.578 | -427.00 |
| 10,11-dithiaicosane | C18H38S2 | 4485-77-2 | 318.632 | -479.00 |
| 11,12-dithiadocosane | C20H42S2 | 10496-18-1 | 346.685 | -530.00 |
| dimethyl sulfoxide | C2H6OS | 67-68-5 | 78.135 | -203.90 |
| methyl thiolacetate | C3H6OS | 1534-08-3 | 90.146 | -240.10 |
| ethyl methyl sulfoxide | C3H8OS | 1669-98-3 | 92.162 | -239.40 |
| S-ethyl ethanethioate | C4H8OS | 625-60-5 | 104.173 | -267.40 |
| diethyl sulfoxide | C4H10OS | 70-29-1 | 106.189 | -274.90 |
| methyl propyl sulfoxide | C4H10OS | 14094-08-7 | 106.189 | -265.20 |
| isopropyl methyl sulfoxide | C4H10OS | 14094-09-8 | 106.189 | -272.30 |
| S-isopropyl ethanethioate | C5H10OS | 926-73-8 | 118.200 | -298.70 |
| S-propyl ethanethioate | C5H10OS | 2307-10-0 | 118.200 | -293.20 |
| 1-methylpropyl methyl sulfoxide | C5H10OS | 70769-71-0 | 120.216 | -296.30 |
| butyl methyl sulfoxide | C5H12OS | 2976-98-9 | 120.216 | -290.90 |
| methyl tert-butyl sulfoxide | C5H12OS | 14094-11-2 | 120.216 | -312.40 |
| ethyl isopropyl sulfoxide | C5H12OS | 25432-19-3 | 120.216 | -307.70 |
| ethyl propyl sulfoxide | C5H12OS | 31110-64-2 | 136.282 | -300.60 |
| isobutyl methyl sulfoxide | C5H12OS | 56817-93-7 | 120.216 | -298.00 |
| S-butyl ethanethioate | C6H12OS | 928-47-2 | 132.227 | -319.00 |
| S-tert-butyl ethanethioate | C6H12OS | 999-90-6 | 132.227 | -327.10 |
| S-isobutyl ethanethioate | C6H12OS | 2432-37-3 | 132.227 | -325.30 |
| methyl pentyl sulfoxide | C6H14OS | 1561-74-6 | 134.243 | -316.70 |
| butyl ethyl sulfoxide | C6H14OS | 2976-99-0 | 134.243 | -326.40 |
| isopropyl propyl sulfoxide | C6H14OS | 03/09/4250 | 134.243 | -333.50 |
| dipropyl sulfoxide | C6H14OS | 4253-91-2 | 134.243 | -326.40 |
| ethyl 1-methylpropyl sulfoxide | C6H14OS | 7694-18-0 | 134.243 | -331.80 |
| tert-butyl ethyl sulfoxide | C6H14OS | 25432-20-6 | 134.243 | -347.80 |
| methyl 3-methylbutyl sulfoxide | C6H14OS | 55860-10-1 | 134.243 | -322.10 |
| ethyl isobutyl sulfoxide | C6H14OS | 57830-37-2 | 134.243 | -333.50 |
| methyl 1-methylbutyl sulfoxide | C6H14OS | 500012-77-1 | 134.243 | -322.10 |
| methyl 2-methylbutyl sulfoxide | C6H14OS | 500012-78-2 | 134.243 | -320.70 |
| 1-ethylpropyl methyl sulfoxide | C6H14OS | 500012-79-3 | 134.243 | -320.40 |
| 1,1-dimethylpropyl methyl sulfoxide | C6H14OS | 500012-80-6 | 134.243 | -333.80 |
| 1,2-dimethylpropyl methyl sulfoxide | C6H14OS | 500012-81-7 | 134.243 | -325.80 |
| 2,2-dimethylpropyl methyl sulfoxide | C6H14OS | 500012-82-8 | 134.243 | -334.10 |
| pentyl thiolacetate | C7H14OS | 2432-32-8 | 146.254 | -344.80 |
| S-(3-methylbutyl) ethanethioate | C7H14OS | 2432-38-4 | 146.254 | -350.20 |
| 1-methylbutyl thiolacetate | C7H14OS | 2432-40-8 | 146.254 | -348.60 |
| S-(2-methylbutyl) ethanethioate | C7H14OS | 69078-80-4 | 146.254 | -348.00 |
| S-(1,1-dimethylpropyl) ethanethioate | C7H14OS | 800002-38-4 | 146.254 | -348.60 |
| S-(1,2-dimethylpropyl) ethanethioate | C7H14OS | 800002-39-5 | 146.254 | -351.50 |
| S-(2,2-dimethylpropyl) ethanethioate | C7H14OS | 800002-40-8 | 146.254 | -359.10 |

| Composé | Formule chimique | CAS | masse molaire (g/mol) | $\Delta_f H_{Liq}^0$ (kJ/mol) à 25 °C |
|--|------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|
| S-(1-ethylpropyl) ethanethioate | C7H14OS | 800002-41-9 | 146.254 | -346.90 |
| hexyl thioacetate | C8H16OS | 02/12/2307 | 160.280 | -370.50 |
| S-(1-methylpentyl) ethanethioate | C8H16OS | 2432-41-9 | 160.280 | -374.30 |
| S-(3,3-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | 21770-87-6 | 160.280 | -383.60 |
| S-(1-ethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | 55590-84-6 | 160.280 | -372.60 |
| S-(1-ethyl-2-methylpropyl) ethanethioate | C8H16OS | 90200-91-2 | 160.280 | -375.50 |
| S-(1,2-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | 92383-47-6 | 160.280 | -374.60 |
| S-(2-methylpentyl) ethanethioate | C8H16OS | 92402-72-7 | 160.280 | -373.70 |
| S-(1,3-dimethylbutyl)ethanethioate | C8H16OS | 92402-73-8 | 160.280 | -379.30 |
| S-(1,1-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | 92403-65-1 | 160.280 | -374.30 |
| S-(3-methylpentyl) ethanethioate | C8H16OS | 800002-42-0 | 160.280 | -372.80 |
| S-(4-methylpentyl) ethanethioate | C8H16OS | 800002-43-1 | 160.280 | -375.90 |
| S-(1-ethyl-1-methylpropyl) ethanethioate | C8H16OS | 800002-44-2 | 160.280 | -370.00 |
| S-(2-ethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | 800002-45-3 | 160.280 | -371.70 |
| S-(2,2-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | 800002-46-4 | 160.280 | -379.80 |
| S-(2,3-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | 800002-47-5 | 160.280 | -376.20 |
| S-(1,1,2-trimethylpropyl) ethanethioate | C8H16OS | 800002-48-6 | 160.280 | -373.30 |
| methyl vinyl sulfone | C3H6O2S | 02/02/3680 | 106.145 | -321.50 |
| ethyl vinyl sulfone | C4H8O2S | 1889-59-4 | 104.216 | -356.90 |
| methyl trans-propenyl sulfone | C4H8O2S | 40205-24-1 | 120.172 | -359.20 |
| methyl cis-propenyl sulfone | C4H8O2S | 40205-25-2 | 120.172 | -359.20 |
| isopropenyl methyl sulfone | C4H8O2S | 69773-82-6 | 120.172 | -364.00 |
| methyl propyl sulfone | C4H10O2S | 1977-37-3 | 122.188 | -497.30 |
| isopropyl methyl sulfone | C4H10O2S | 4853-74-1 | 122.188 | -504.40 |
| propyl vinyl sulfone | C5H10O2S | 20295-18-5 | 134.199 | -382.70 |
| isopropyl vinyl sulfone | C5H10O2S | 20329-64-0 | 134.199 | -389.80 |
| allyl ethyl sulfone | C5H10O2S | 34008-91-8 | 134.199 | -406.60 |
| 1-propene,2-methyl-1-(methylsulfonyl)- | C5H10O2S | 56569-01-8 | 134.199 | -401.40 |
| 1-propene,1-(ethylsulfonyl)- (E) | C5H10O2S | 65832-95-3 | 134.199 | -394.70 |
| 1-propene,1-(ethylsulfonyl)-(Z) | C5H10O2S | 69113-41-3 | 134.199 | -394.70 |
| 1-propen,2-(ethylsulfonyl)- | C5H10O2S | 98698-72-7 | 134.199 | -399.50 |
| 1-propene,2-methyl-3-(methylsulfonyl)- | C5H10O2S | 108212-14-2 | 134.199 | -413.30 |
| 2-butene,2-(methylsulfonyl)-,(E) | C5H10O2S | 116088-89-2 | 134.199 | -397.20 |
| 2-butene,2-(methylsulfonyl)-,(Z) | C5H10O2S | 116088-90-5 | 134.199 | -397.20 |
| (Z) 1-butenyl methyl sulfone | C5H10O2S | 800002-26-0 | 152.214 | -359.20 |
| (E) 2-butenyl methyl sulfone | C5H10O2S | 800002-27-1 | 152.214 | -408.80 |
| (Z) 2-butenyl methyl sulfone | C5H10O2S | 800002-28-2 | 152.214 | -408.80 |
| 3-butenyl methyl sulfone | C5H10O2S | 800002-29-3 | 152.214 | -396.90 |
| methyl 1-methyl-2-propenyl sulfone | C5H10O2S | 800002-30-6 | 152.214 | -404.00 |
| methyl 1-methylenepropyl sulfone | C5H10O2S | 800002-31-7 | 152.214 | -397.20 |
| ethyl isopropyl sulfone | C5H12O2S | 4853-75-2 | 136.215 | -539.90 |
| butyl methyl sulfone | C5H12O2S | 7560-59-0 | 136.215 | -523.10 |
| ethyl propyl sulfone | C5H12O2S | 31110-65-3 | 136.282 | -532.80 |
| 2-methyl-1-(methylsulfonyl)propane | C5H12O2S | 70385-68-1 | 136.215 | -530.20 |
| methyl 1-methylpropyl sulfone | C5H12O2S | 500012-89-5 | 136.215 | -528.50 |
| diisopropyl sulfone | C6H14O2S | 595-50-6 | 150.242 | -572.80 |
| dipropyl sulfone | C6H14O2S | 598-03-8 | 150.242 | -558.60 |
| methyl pentyl sulfone | C6H14O2S | 6178-53-6 | 150.242 | -548.90 |
| methyl neopentyl sulfone | C6H14O2S | 6476-53-5 | 150.242 | -566.30 |
| butyl ethyl sulfone | C6H14O2S | 31124-38-6 | 150.242 | -558.60 |
| ethyl sec-butyl sulfone | C6H14O2S | 34008-92-9 | 150.242 | -564.00 |
| ethyl isobutyl sulfone | C6H14O2S | 34008-93-0 | 150.242 | -565.70 |
| pentane, 2-(methylsulfonyl)- | C6H14O2S | 101944-72-3 | 150.242 | -554.30 |

| Composé | Formule chimique | CAS | masse molaire (g/mol) | $\Delta_f H_{Liq}^0$ (kJ/mol) à 25 °C |
|-----------------------------------|------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 1-methylethyl propyl sulfone | C6H14O2S | 500012-83-9 | 150.242 | -565.70 |
| methyl 2-methylbutyl sulfone | C6H14O2S | 500012-84-0 | 150.242 | -552.90 |
| methyl 3-methylbutyl sulfone | C6H14O2S | 500012-85-1 | 150.242 | -554.30 |
| 1-ethylpropyl ethyl sulfone | C6H14O2S | 500012-86-2 | 150.242 | -552.60 |
| 1,1-dimethylpropyl methyl sulfone | C6H14O2S | 500012-87-3 | 150.242 | -566.00 |
| 1,2-dimethylpropyl methyl sulfone | C6H14O2S | 500012-88-4 | 150.242 | -558.00 |
| dimethyl sulfite | C2H6O3S | 616-42-2 | 110.134 | -523.60 |
| ethyl methyl sulfite | C3H8O3S | 10315-59-0 | 124.161 | -562.00 |
| diethyl sulfite | C4H10O3S | 623-81-4 | 138.188 | -600.50 |
| isopropyl methyl sulfite | C4H10O3S | 18748-31-7 | 138.188 | -602.70 |
| methyl propyl sulfite | C4H10O3S | 800002-02-2 | 138.188 | -587.80 |
| butyl methyl sulfite | C5H12O3S | 33653-28-0 | 152.214 | -613.60 |
| tert-butyl methyl sulfite | C5H12O3S | 117121-92-3 | 152.214 | -643.60 |
| ethyl propyl sulfite | C5H12O3S | 800001-89-2 | 152.214 | -626.30 |
| methyl 1-methylpropyl sulfite | C5H12O3S | 800002-23-7 | 152.214 | -626.80 |
| methyl 2-methylpropyl sulfite | C5H12O3S | 800002-24-8 | 152.214 | -622.00 |
| dipropyl sulfite | C6H14O3S | 623-98-3 | 166.241 | -652.10 |
| sec-butyl ethyl sulfite | C6H14O3S | 18748-30-6 | 166.241 | -665.30 |
| methyl pentyl sulfite | C6H14O3S | 36038-63-8 | 166.241 | -639.40 |
| ethyl 2-methylpropyl sulfite | C6H14O3S | 68261-71-2 | 166.241 | -660.50 |
| butyl ethyl sulfite | C6H14O3S | 92876-99-8 | 166.241 | -652.10 |
| 1-methylethyl propyl sulfite | C6H14O3S | 800002-03-3 | 166.241 | -667.00 |
| methyl 1-methylbutyl sulfite | C6H14O3S | 800002-04-4 | 166.241 | -652.60 |
| methyl 2-methylbutyl sulfite | C6H14O3S | 800002-05-5 | 166.241 | -644.70 |
| methyl 3-methylbutyl sulfite | C6H14O3S | 800002-06-6 | 166.241 | -644.80 |
| 1-ethylpropyl methyl sulfite | C6H14O3S | 800002-07-7 | 166.241 | -650.90 |
| 1,1-dimethylpropyl methyl sulfite | C6H14O3S | 800002-08-8 | 166.241 | -665.10 |
| 1,2-dimethylpropyl methyl sulfite | C6H14O3S | 800002-09-9 | 166.241 | -657.60 |
| 2,2-dimethylpropyl methyl sulfite | C6H14O3S | 800002-10-2 | 166.241 | -656.80 |
| 1,1-dimethylethyl ethyl sulfite | C6H14O3S | 800002-11-3 | 166.241 | -682.10 |
| hexyl methyl sulfite | C7H16O3S | 800001-90-5 | 180.268 | -665.20 |
| ethyl pentyl sulfite | C7H16O3S | 800001-91-6 | 180.268 | -677.90 |
| butyl propyl sulfite | C7H16O3S | 800001-92-7 | 180.268 | -677.90 |
| dibutyl sulfite | C8H18O3S | 626-85-7 | 194.295 | -703.60 |
| heptyl methyl sulfite | C8H18O3S | 800001-93-8 | 194.295 | -690.90 |
| ethyl hexyl sulfite | C8H18O3S | 800001-94-9 | 194.295 | -703.60 |
| pentyl propyl sulfite | C8H18O3S | 800001-95-0 | 194.295 | -703.60 |
| methyl octyl sulfite | C9H20O3S | 800001-96-1 | 208.322 | -716.70 |
| ethyl heptyl sulfite | C9H20O3S | 800001-97-2 | 208.322 | -729.40 |
| hexyl propyl sulfite | C9H20O3S | 800002-20-4 | 184.259 | -729.40 |
| butyl pentyl sulfite | C9H20O3S | 800002-21-5 | 184.259 | -729.40 |
| methyl nonyl sulfite | C10H22O3S | 800001-98-3 | 222.349 | -742.60 |
| ethyl octyl sulfite | C10H22O3S | 800001-99-4 | 222.349 | -755.20 |
| heptyl propyl sulfite | C10H22O3S | 800002-00-0 | 222.349 | -755.20 |
| butyl hexyl sulfite | C10H22O3S | 800002-01-1 | 222.349 | -755.20 |
| dimethyl sulfate | C2H6O4S | 77-78-1 | 126.133 | -733.10 |
| ethyl methyl sulfate | C3H8O4S | 814-40-4 | 140.160 | -771.60 |
| diethyl sulfate | C4H10O4S | 64-67-5 | 154.187 | -810.10 |
| methyl propyl sulfate | C4H10O4S | 5867-91-4 | 154.187 | -797.40 |
| methyl 1-methylethyl sulfate | C4H10O4S | 800002-19-1 | 184.259 | -812.30 |
| butyl methyl sulfate | C5H12O4S | 3518-51-2 | 168.214 | -823.10 |
| methyl 1-methylpropyl sulfate | C5H12O4S | 800001-85-8 | 168.214 | -836.30 |
| methyl 2-methylpropyl sulfate | C5H12O4S | 800001-86-9 | 168.214 | -831.50 |

| Composé | Formule chimique | CAS | masse molaire (g/mol) | $\Delta_f H_{Liq}^0$ (kJ/mol) à 25 °C |
|-----------------------------------|------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 1,1-dimethylethyl methyl sulfate | C5H12O4S | 800001-87-0 | 168.214 | -853.10 |
| ethyl 1-methylethyl sulfate | C5H12O4S | 800001-88-1 | 168.214 | -850.70 |
| ethyl propyl sulfate | C5H12O4S | 5867-94-7 | 168.214 | -835.80 |
| methyl pentyl sulfate | C6H14O4S | 5867-93-6 | 182.241 | -848.90 |
| butyl ethyl sulfate | C6H14O4S | 5867-95-8 | 182.241 | -861.60 |
| 1-methylethyl propyl sulfate | C6H14O4S | 800001-74-5 | 182.241 | -876.50 |
| methyl 1-methylbutyl sulfate | C6H14O4S | 800001-75-6 | 182.241 | -862.10 |
| methyl 2-methylbutyl sulfate | C6H14O4S | 800001-76-7 | 182.241 | -854.20 |
| methyl 3-methylbutyl sulfate | C6H14O4S | 800001-77-8 | 182.241 | -854.30 |
| 1-ethylpropyl methyl sulfate | C6H14O4S | 800001-78-9 | 182.241 | -860.40 |
| 1,1-dimethyl methyl sulfate | C6H14O4S | 800001-79-0 | 182.241 | -874.60 |
| 1,2-dimethylpropyl methyl sulfate | C6H14O4S | 800001-80-3 | 182.241 | -867.10 |
| 2,2-dimethylpropyl methyl sulfate | C6H14O4S | 800001-81-4 | 182.241 | -866.30 |
| ethyl 1-methylpropyl sulfate | C6H14O4S | 800001-82-5 | 182.241 | -874.80 |
| ethyl 2-methylpropyl sulfate | C6H14O4S | 800001-83-6 | 182.241 | -870.00 |
| ethyl 1,1-dimethylethyl sulfate | C6H14O4S | 800001-84-7 | 182.241 | -891.60 |
| hexyl methyl sulfate | C7H16O4S | 800001-60-9 | 196.268 | -874.70 |
| ethyl pentyl sulfate | C7H16O4S | 800001-61-0 | 196.268 | -887.40 |
| butyl propyl sulfate | C7H16O4S | 800001-62-1 | 196.268 | -887.40 |
| dibutyl sulfate | C8H18O4S | 625-22-9 | 210.295 | -913.20 |
| heptyl methyl sulfate | C8H18O4S | 800001-63-2 | 210.295 | -900.50 |
| ethyl hexyl sulfate | C8H18O4S | 800001-64-3 | 210.295 | -913.20 |
| pentyl propyl sulfate | C8H18O4S | 800001-65-4 | 210.295 | -913.20 |
| methyl octyl sulfate | C9H20O4S | 3539-29-5 | 224.321 | -926.30 |
| ethyl heptyl sulfate | C9H20O4S | 800001-67-6 | 224.321 | -939.00 |
| hexyl propyl sulfate | C9H20O4S | 800001-68-7 | 224.321 | -939.00 |
| butyl pentyl sulfate | C9H20O4S | 800001-69-8 | 224.321 | -939.00 |
| dipentyl sulfate | C10H22O4S | 5867-98-1 | 238.348 | -964.70 |
| methyl nonyl sulfate | C10H22O4S | 800001-70-1 | 238.348 | -952.00 |
| ethyl octyl sulfate | C10H22O4S | 800001-71-2 | 238.348 | -964.70 |
| heptyl propyl sulfate | C10H22O4S | 800001-72-3 | 238.348 | -964.50 |
| butyl hexyl sulfate | C10H22O4S | 800001-73-4 | 238.348 | -964.50 |

Annexe 2 : résultats d'estimation des enthalpies de formation en phase liquide par la méthode de Benson étendue

Le premier tableau (1-8) présente les 400 composés ayant servi à établir les 37 contributions de groupes de Benson à l'enthalpie standard de formation en phase liquide à 298,15 K des composés $C_xH_yO_zS_t$ (chapitre III). On y trouve, pour chaque composé, l'enthalpie standard de formation de référence $\Delta_f H^0_{liq}(litt.)$, la valeur $\Delta_f H^0_{liq}(est.)$ estimée après ajustement des contributions et l'écart entre les deux valeurs $\Delta_f H^0_{liq}(litt.) - \Delta_f H^0_{liq}(est.)$.

Le second tableau rassemble les mêmes données pour les 18 composés de l'échantillon de test. Ces données n'ont pas été utilisées pour calculer les contributions de groupes mais ont servi à tester la méthode en mode prédictif.

| Nom | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|----------------------------------|----------------------------------|--|---|-------------------------------|
| methanethiol | CH ₄ S | -46.40 | -45.77 | -0.63 |
| thiacyclopropane | C ₂ H ₄ S | 51.92 | 41.71 | 10.21 |
| ethanethiol | C ₂ H ₆ S | -73.35 | -73.61 | 0.26 |
| 2-thiapropane | C ₂ H ₆ S | -65.27 | -63.91 | -1.36 |
| thiacyclobutane | C ₃ H ₆ S | 25.10 | 25.10 | 0.00 |
| 2-propanethiol | C ₃ H ₈ S | -105.52 | -107.01 | 1.49 |
| 2-thiabutane | C ₃ H ₈ S | -91.59 | -91.75 | 0.16 |
| thiophene | C ₄ H ₄ S | 80.71 | 77.00 | 3.71 |
| 2,5-dihydrothiophene | C ₄ H ₆ S | 47.32 | 67.42 | -20.10 |
| thiacyclopentane | C ₄ H ₈ S | -72.80 | -69.84 | -2.96 |
| 2-ethylthiirane | C ₄ H ₈ S | -14.10 | -15.07 | 0.97 |
| 2,2-dimethylthiirane | C ₄ H ₈ S | -24.18 | -24.73 | 0.55 |
| cis-2,3-dimethylthiirane | C ₄ H ₈ S | -24.18 | -19.13 | -5.05 |
| trans-2,3-dimethylthiirane | C ₄ H ₈ S | -29.37 | -25.09 | -4.28 |
| 2-methyl-2-propanethiol | C ₄ H ₁₀ S | -140.21 | -140.05 | -0.16 |
| 1-butanethiol | C ₄ H ₁₀ S | -124.35 | -124.65 | 0.30 |
| 3-thiapentane | C ₄ H ₁₀ S | -119.29 | -119.60 | 0.31 |
| 2-methyl-1-propanethiol | C ₄ H ₁₀ S | -131.96 | -129.88 | -2.08 |
| 2-butanethiol | C ₄ H ₁₀ S | -130.25 | -130.39 | 0.14 |
| 2-thiapentane | C ₄ H ₁₀ S | -118.20 | -117.27 | -0.93 |
| 2-methylthiophene | C ₅ H ₆ S | 44.77 | 41.83 | 2.94 |
| 3-methylthiophene | C ₅ H ₆ S | 43.26 | 41.25 | 2.01 |
| 2,5-dihydro-3-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 59.60 | 39.48 | 20.12 |
| 2,5-dihydro-2-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 56.90 | 56.92 | -0.02 |
| 2,3-dihydro-4-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 61.70 | 61.70 | 0.00 |
| 2,3-dihydro-2-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 53.70 | 53.70 | 0.00 |
| 2,3-dihydro-3-methylthiophene | C ₅ H ₈ S | 53.70 | 53.70 | 0.00 |
| thiacyclohexane | C ₅ H ₁₀ S | -106.02 | -106.02 | 0.00 |
| 2-methylthiacyclopentane | C ₅ H ₁₀ S | -105.14 | -103.24 | -1.90 |
| 3-methylthiacyclopentane | C ₅ H ₁₀ S | -102.30 | -102.72 | 0.42 |
| trimethylthiirane | C ₅ H ₁₀ S | -60.54 | -58.13 | -2.41 |
| 1-pentanethiol | C ₅ H ₁₂ S | -150.92 | -150.17 | -0.75 |
| 3-methyl-1-butanethiol | C ₅ H ₁₂ S | -154.10 | -155.39 | 1.29 |
| 3-pentanethiol | C ₅ H ₁₂ S | -156.50 | -153.77 | -2.73 |
| 2-thiahexane | C ₅ H ₁₂ S | -142.26 | -142.79 | 0.53 |
| 2,2-dimethyl-1-propanethiol | C ₅ H ₁₂ S | -165.10 | -164.77 | -0.33 |
| 2-methyl-2-butanethiol | C ₅ H ₁₂ S | -162.63 | -161.29 | -1.34 |
| 2-methyl-1-butanethiol | C ₅ H ₁₂ S | -154.10 | -153.26 | -0.84 |
| 2-pentanethiol | C ₅ H ₁₂ S | -156.20 | -155.91 | -0.29 |
| 3-thiahexane | C ₅ H ₁₂ S | -144.81 | -145.12 | 0.31 |
| 4-methyl-2-thiapentane | C ₅ H ₁₂ S | -150.20 | -148.01 | -2.19 |
| 2-methyl-3-thiapentane | C ₅ H ₁₂ S | -152.20 | -151.54 | -0.66 |
| 3,3-dimethyl-2-thiabutane | C ₅ H ₁₂ S | -156.80 | -155.28 | -1.52 |
| 3-methyl-2-thiapentane | C ₅ H ₁₂ S | -149.00 | -147.08 | -1.92 |
| 3,4-dimethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 7.00 | 5.49 | 1.51 |
| 2,3-dimethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 7.00 | 6.07 | 0.93 |
| 2,4-dimethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 7.00 | 6.07 | 0.93 |
| 2,5-dimethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 7.00 | 6.66 | 0.34 |
| 2-ethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 20.70 | 26.18 | -5.48 |
| 3-ethylthiophene | C ₆ H ₈ S | 18.70 | 25.59 | -6.89 |
| 2-ethylthiacyclopentane | C ₆ H ₁₂ S | -130.80 | -126.62 | -4.18 |
| thiacycloheptane | C ₆ H ₁₂ S | -112.97 | -112.97 | 0.00 |
| cis-3,4-dimethylthiolane | C ₆ H ₁₂ S | -127.90 | -129.64 | 1.74 |
| trans-3,4-dimethylthiolane | C ₆ H ₁₂ S | -133.80 | -135.60 | 1.80 |
| cis-2,5-dimethylthiacyclopentane | C ₆ H ₁₂ S | -128.90 | -130.68 | 1.78 |

| Nom | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|------------------------------------|------------------|--|---|-------------------------------|
| trans-2,5-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -134.90 | -136.64 | 1.74 |
| 2,2-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -138.90 | -136.28 | -2.62 |
| cis-2,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -128.90 | -130.16 | 1.26 |
| trans-2,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -134.80 | -136.12 | 1.32 |
| cis-2,4-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -128.50 | -130.16 | 1.66 |
| trans-2,4-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -134.40 | -136.12 | 1.72 |
| 3-ethylthiacyclopentane | C6H12S | -127.90 | -126.10 | -1.80 |
| 1-hexanethiol | C6H14S | -175.20 | -175.69 | 0.49 |
| 4-thiaheptane | C6H14S | -169.58 | -170.63 | 1.05 |
| 2,4-dimethyl-3-thiapentane | C6H14S | -181.10 | -183.49 | 2.39 |
| 3-thiaheptane | C6H14S | -171.96 | -170.63 | -1.33 |
| 5-methyl-3-thiahexane | C6H14S | -177.50 | -175.86 | -1.64 |
| 3-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | -178.90 | -178.77 | -0.13 |
| 2-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | -179.80 | -178.77 | -1.03 |
| 3-hexanethiol | C6H14S | -180.00 | -179.29 | -0.71 |
| 2-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | -187.90 | -186.81 | -1.09 |
| 2-ethyl-1-butanethiol | C6H14S | -177.80 | -176.64 | -1.16 |
| 3,3-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | -189.70 | -190.28 | 0.58 |
| 3,3-dimethyl-2-butanethiol | C6H14S | -188.30 | -193.89 | 5.59 |
| 2,3-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | -182.30 | -184.00 | 1.70 |
| 2,3-dimethyl-2-butanethiol | C6H14S | -186.60 | -189.90 | 3.30 |
| 2,2-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | -185.90 | -186.01 | 0.11 |
| 3-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | -184.20 | -182.54 | -1.66 |
| 2-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | -182.90 | -184.52 | 1.62 |
| 4-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | -186.70 | -186.66 | -0.04 |
| 2-hexanethiol | C6H14S | -181.70 | -181.43 | -0.27 |
| 2-thiaheptane | C6H14S | -166.77 | -168.31 | 1.54 |
| 3-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | -182.00 | -184.52 | 2.52 |
| 4-methyl-3-thiahexane | C6H14S | -176.30 | -174.92 | -1.38 |
| 2-methyl-3-thiahexane | C6H14S | -178.00 | -177.06 | -0.94 |
| 4,4-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | -184.00 | -182.90 | -1.10 |
| 5-methyl-2-thiahexane | C6H14S | -175.10 | -173.53 | -1.57 |
| 3-methyl-2-thiahexane | C6H14S | -174.80 | -172.60 | -2.20 |
| 3,3-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | -178.30 | -176.53 | -1.77 |
| 2,2-dimethyl-3-thiapentane | C6H14S | -184.10 | -183.13 | -0.97 |
| 4-methyl-2-thiahexane | C6H14S | -172.90 | -171.39 | -1.51 |
| 4-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | -182.00 | -180.91 | -1.09 |
| 3,4-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | -177.70 | -177.82 | 0.12 |
| 3-ethyl-2-thiapentane | C6H14S | -173.10 | -170.46 | -2.64 |
| 2-heptanethiol | C7H16S | -207.40 | -206.95 | -0.45 |
| 1-heptanethiol | C7H16S | -200.08 | -201.21 | 1.13 |
| 2-thiaoctane | C7H16S | -192.40 | -193.83 | 1.43 |
| 3-thiaoctane | C7H16S | -197.60 | -196.15 | -1.45 |
| 1-octanethiol | C8H18S | -225.70 | -226.72 | 1.02 |
| 5-thianonane | C8H18S | -220.75 | -221.67 | 0.92 |
| 2-octanethiol | C8H18S | -233.00 | -232.47 | -0.53 |
| 3-thianonane | C8H18S | -223.10 | -221.67 | -1.43 |
| 2-thianonane | C8H18S | -217.90 | -219.34 | 1.44 |
| 1-nonanethiol | C9H20S | -251.30 | -252.24 | 0.94 |
| 2-thiadicane | C9H20S | -243.50 | -244.86 | 1.36 |
| 2-nonanethiol | C9H20S | -258.60 | -257.99 | -0.61 |
| 3-thiadicane | C9H20S | -248.70 | -247.19 | -1.51 |
| 1-decanethiol | C10H22S | -276.44 | -277.76 | 1.32 |
| 6-thiaundecane | C10H22S | -266.14 | -272.71 | 6.57 |
| 3-thiaundecane | C10H22S | -274.30 | -272.71 | -1.59 |
| 2-decanethiol | C10H22S | -284.20 | -283.50 | -0.70 |

| Nom | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|--------------------|------------------|--|---|-------------------------------|
| 2-thiaundecane | C10H22S | -269.10 | -270.38 | 1.28 |
| 1-undecanethiol | C11H24S | -302.40 | -303.28 | 0.88 |
| 2-thiadodecane | C11H24S | -294.70 | -295.90 | 1.20 |
| 3-thiadodecane | C11H24S | -299.90 | -298.23 | -1.67 |
| 2-undecanethiol | C11H24S | -309.70 | -309.02 | -0.68 |
| 1-dodecanethiol | C12H26S | -328.00 | -328.80 | 0.80 |
| 7-thiatridecane | C12H26S | -319.50 | -323.74 | 4.24 |
| 2-thiatridecane | C12H26S | -320.30 | -321.42 | 1.12 |
| 2-dodecanethiol | C12H26S | -335.30 | -334.54 | -0.76 |
| 3-thiatridecane | C12H26S | -325.50 | -323.74 | -1.76 |
| 2-thiatetradecane | C13H28S | -345.90 | -346.94 | 1.04 |
| 1-tridecanethiol | C13H28S | -353.60 | -354.32 | 0.72 |
| 2-tridecanethiol | C13H28S | -360.90 | -360.06 | -0.84 |
| 3-thiatetradecane | C13H28S | -351.10 | -349.26 | -1.84 |
| 8-thiapentadecane | C14H30S | -369.40 | -374.78 | 5.38 |
| 1-tetradecanethiol | C14H30S | -379.20 | -379.83 | 0.63 |
| 3-thiapentadecane | C14H30S | -376.70 | -374.78 | -1.92 |
| 2-tetradecanethiol | C14H30S | -386.50 | -385.58 | -0.92 |
| 2-thiapentadecane | C14H30S | -371.50 | -372.45 | 0.95 |
| 2-thiahexadecane | C15H32S | -397.10 | -397.97 | 0.87 |
| 1-pentadecanethiol | C15H32S | -404.80 | -405.35 | 0.55 |
| 2-pentadecanethiol | C15H32S | -412.10 | -411.10 | -1.00 |
| 3-thiahexadecane | C15H32S | -402.30 | -400.30 | -2.00 |
| 9-thiaheptadecane | C16H34S | -427.81 | -425.82 | -1.99 |
| 1-hexadecanethiol | C16H34S | -430.40 | -430.87 | 0.47 |
| 2-thiaheptadecane | C16H34S | -422.70 | -423.49 | 0.79 |
| 2-hexadecanethiol | C16H34S | -437.70 | -436.62 | -1.08 |
| 3-thiaheptadecane | C16H34S | -427.90 | -425.82 | -2.08 |
| 2-thiaoctadecane | C17H36S | -448.30 | -449.01 | 0.71 |
| 1-heptadecanethiol | C17H36S | -456.00 | -456.39 | 0.39 |
| 3-thiaoctadecane | C17H36S | -453.40 | -451.34 | -2.06 |
| 2-heptadecanethiol | C17H36S | -463.30 | -462.13 | -1.17 |
| 10-thianonadecane | C18H38S | -469.40 | -476.86 | 7.46 |
| 1-octadecanethiol | C18H38S | -481.60 | -481.91 | 0.31 |
| 2-octadecanethiol | C18H38S | -488.90 | -487.65 | -1.25 |
| 2-thianonadecane | C18H38S | -473.90 | -474.53 | 0.63 |
| 3-thianonadecane | C18H38S | -479.00 | -476.86 | -2.14 |
| 2-thiaicosane | C19H40S | -499.40 | -500.05 | 0.65 |
| 1-nonadecanethiol | C19H40S | -507.20 | -507.43 | 0.23 |
| 2-nonadecanethiol | C19H40S | -514.50 | -513.17 | -1.33 |
| 3-thiaicosane | C19H40S | -504.60 | -502.37 | -2.23 |
| 11-thiahenicosane | C20H42S | -519.30 | -527.89 | 8.59 |
| 1-eicosanethiol | C20H42S | -532.70 | -532.95 | 0.25 |
| 3-thiahenicosane | C20H42S | -530.20 | -527.89 | -2.31 |
| 2-eicosanethiol | C20H42S | -540.10 | -538.69 | -1.41 |
| 2-thiahenicosane | C20H42S | -525.00 | -525.57 | 0.57 |
| methanedithiol | CH4S2 | -25.80 | -25.81 | 0.01 |
| 1,1-ethanedithiol | C2H6S2 | -58.00 | -57.81 | -0.19 |
| 2,3-dithiabutane | C2H6S2 | -62.76 | -64.30 | 1.54 |
| 1,2-ethanedithiol | C2H6S2 | -53.70 | -52.37 | -1.33 |
| 1,3-propanedithiol | C3H8S2 | -78.70 | -77.89 | -0.81 |
| 1,2-propanedithiol | C3H8S2 | -83.30 | -83.63 | 0.33 |
| 2,2-propanedithiol | C3H8S2 | -92.30 | -92.03 | -0.27 |
| 2,3-dithiapentane | C3H8S2 | -90.90 | -92.15 | 1.25 |
| 1,1-propanedithiol | C3H8S2 | -82.10 | -81.19 | -0.91 |

| Nom | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|---------------------------------|------------------|--|---|-------------------------------|
| 3,4-dithiahexane | C4H10S2 | -120.00 | -119.99 | -0.01 |
| 1,4-butanedithiol | C4H10S2 | -105.10 | -103.41 | -1.69 |
| 2,3-dithiahexane | C4H10S2 | -116.70 | -117.67 | 0.97 |
| 2,3-butanedithiol | C4H10S2 | -111.70 | -114.89 | 3.19 |
| 2-methyl-1,3-propanedithiol | C4H10S2 | -107.20 | -106.50 | -0.70 |
| 2,2-butanedithiol | C4H10S2 | -113.80 | -113.28 | -0.52 |
| 1,2-butanedithiol | C4H10S2 | -107.40 | -107.01 | -0.39 |
| 2-methyl-3,4-dithiapentane | C4H10S2 | -123.50 | -124.09 | 0.59 |
| 2-methyl-1,2-propanedithiol | C4H10S2 | -116.20 | -114.53 | -1.67 |
| 1,1-butanedithiol | C4H10S2 | -107.90 | -107.01 | -0.89 |
| 2-methyl-1,1-propanedithiol | C4H10S2 | -111.70 | -111.93 | 0.23 |
| 1,5-pentanedithiol | C5H12S2 | -129.70 | -128.93 | -0.77 |
| 2,4-pentanedithiol | C5H12S2 | -138.70 | -140.41 | 1.71 |
| 2,2-dimethyl-1,3-propanedithiol | C5H12S2 | -139.40 | -139.25 | -0.15 |
| 3,4-dithiaheptane | C5H12S2 | -143.90 | -145.51 | 1.61 |
| 2-methyl-1,4-butanedithiol | C5H12S2 | -132.10 | -132.01 | -0.09 |
| 2-ethyl-1,3-propanedithiol | C5H12S2 | -131.00 | -129.88 | -1.12 |
| 3,3-pentanedithiol | C5H12S2 | -135.30 | -134.52 | -0.78 |
| 2,2-pentanedithiol | C5H12S2 | -139.60 | -138.79 | -0.81 |
| 3-methyl-2,2-butanedithiol | C5H12S2 | -139.50 | -141.88 | 2.38 |
| 2,2-dimethyl-3,4-dithiapentane | C5H12S2 | -158.60 | -155.68 | -2.92 |
| 2-methyl-1,3-butanedithiol | C5H12S2 | -135.20 | -137.76 | 2.56 |
| 2,3-dithiaheptane | C5H12S2 | -142.40 | -143.18 | 0.78 |
| 2-methyl-4,5-dithiahexane | C5H12S2 | -148.70 | -148.41 | -0.29 |
| 3-methyl-4,5-dithiahexane | C5H12S2 | -147.50 | -147.47 | -0.03 |
| 2-methyl-2,3-butanedithiol | C5H12S2 | -140.30 | -143.66 | 3.36 |
| 3-methyl-1,3-butanedithiol | C5H12S2 | -140.80 | -140.05 | -0.75 |
| 1,2-pentanedithiol | C5H12S2 | -133.20 | -132.53 | -0.67 |
| 1,1-pentadithiol | C5H12S2 | -133.70 | -132.23 | -1.47 |
| 1,3-pentadithiol | C5H12S2 | -133.20 | -132.53 | -0.67 |
| 2,3-pentadithiol | C5H12S2 | -135.80 | -138.28 | 2.48 |
| 2-methyl-1,1-butanedithiol | C5H12S2 | -134.90 | -135.31 | 0.41 |
| 2-methyl-1,2-butanedithiol | C5H12S2 | -137.70 | -135.78 | -1.92 |
| 3-methyl-1,1-butanedithiol | C5H12S2 | -138.70 | -137.45 | -1.25 |
| 2,2-dimethyl-1,1-propanedithiol | C5H12S2 | -141.50 | -144.69 | 3.19 |
| 4,5-dithiaoctane | C6H14S2 | -170.79 | -171.03 | 0.24 |
| 2,2-dimethyl-3,4-dithiahexane | C6H14S2 | -185.90 | -183.52 | -2.38 |
| 2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane | C6H14S2 | -183.30 | -183.89 | 0.59 |
| 2-methyl-3,4-dithiaheptane | C6H14S2 | -176.50 | -177.46 | 0.96 |
| 6-methyl-3,4-dithiaheptane | C6H14S2 | -176.00 | -176.26 | 0.26 |
| 3-methyl-4,5-dithiaheptane | C6H14S2 | -174.80 | -175.32 | 0.52 |
| 3,4-dithiaoctane | C6H14S2 | -169.70 | -171.03 | 1.33 |
| 2-methyl-5,6-dithiaheptane | C6H14S2 | -173.60 | -173.93 | 0.33 |
| 2,3-dimethyl-4,5-dithiahexane | C6H14S2 | -176.20 | -178.22 | 2.02 |
| 2,2-dimethyl-4,5-dithiahexane | C6H14S2 | -182.50 | -183.30 | 0.80 |
| 2,3-dithiaoctane | C6H14S2 | -168.20 | -168.70 | 0.50 |
| 4-methyl-2,3-dithiaheptane | C6H14S2 | -173.30 | -175.13 | 1.83 |
| 5-methyl-2,3-dithiaheptane | C6H14S2 | -171.40 | -171.79 | 0.39 |
| 4-ethyl-2,3-dithiahexane | C6H14S2 | -171.60 | -170.85 | -0.75 |
| 4,4-dimethyl-2,3-dithiahexane | C6H14S2 | -180.10 | -176.92 | -3.18 |
| 5,6-dithiadecane | C8H18S2 | -222.20 | -222.07 | -0.13 |
| 6,7-dithiadodecane | C10H22S2 | -274.00 | -273.10 | -0.90 |
| 7,8-dithiatetradecane | C12H26S2 | -325.00 | -324.14 | -0.86 |
| 8,9-dithiahexadecane | C14H30S2 | -376.00 | -375.18 | -0.82 |
| 9,10-dithiaoctadecane | C16H34S2 | -427.00 | -426.22 | -0.78 |

| Nom | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|--|------------------|--|---|-------------------------------|
| 10,11-dithiaieicosane | C18H38S2 | -479.00 | -477.25 | -1.75 |
| 11,12-dithiadocosane | C20H42S2 | -530.00 | -528.29 | -1.71 |
| dimethyl sulfoxide | C2H6OS | -203.90 | -204.88 | 0.98 |
| methyl thiolacetate | C3H6OS | -240.10 | -239.05 | -1.05 |
| ethyl methyl sulfoxide | C3H8OS | -239.40 | -240.36 | 0.96 |
| S-ethyl ethanethioate | C4H8OS | -267.40 | -266.89 | -0.51 |
| diethyl sulfoxide | C4H10OS | -274.90 | -275.85 | 0.95 |
| methyl propyl sulfoxide | C4H10OS | -265.20 | -265.88 | 0.68 |
| isopropyl methyl sulfoxide | C4H10OS | -272.30 | -272.41 | 0.11 |
| S-isopropyl ethanethioate | C5H10OS | -298.70 | -298.84 | 0.14 |
| S-propyl ethanethioate | C5H10OS | -293.20 | -292.41 | -0.79 |
| 1-methylpropyl methyl sulfoxide | C5H10OS | -296.30 | -297.92 | 1.62 |
| butyl methyl sulfoxide | C5H12OS | -290.90 | -291.40 | 0.50 |
| methyl tert-butyl sulfoxide | C5H12OS | -312.40 | -312.42 | 0.02 |
| ethyl isopropyl sulfoxide | C5H12OS | -307.70 | -307.89 | 0.19 |
| ethyl propyl sulfoxide | C5H12OS | -300.60 | -301.37 | 0.77 |
| isobutyl methyl sulfoxide | C5H12OS | -298.00 | -296.63 | -1.37 |
| S-butyl ethanethioate | C6H12OS | -319.00 | -317.93 | -1.07 |
| S-tert-butyl ethanethioate | C6H12OS | -327.10 | -330.42 | 3.32 |
| S-isobutyl ethanethioate | C6H12OS | -325.30 | -323.16 | -2.14 |
| methyl pentyl sulfoxide | C6H14OS | -316.70 | -316.92 | 0.22 |
| butyl ethyl sulfoxide | C6H14OS | -326.40 | -326.89 | 0.49 |
| isopropyl propyl sulfoxide | C6H14OS | -333.50 | -333.41 | -0.09 |
| dipropyl sulfoxide | C6H14OS | -326.40 | -326.89 | 0.49 |
| ethyl 1-methylpropyl sulfoxide | C6H14OS | -331.80 | -331.27 | -0.53 |
| tert-butyl ethyl sulfoxide | C6H14OS | -347.80 | -347.90 | 0.10 |
| methyl 3-methylbutyl sulfoxide | C6H14OS | -322.10 | -322.13 | 0.03 |
| ethyl isobutyl sulfoxide | C6H14OS | -333.50 | -332.11 | -1.39 |
| methyl 1-methylbutyl sulfoxide | C6H14OS | -322.10 | -321.30 | -0.80 |
| methyl 2-methylbutyl sulfoxide | C6H14OS | -320.70 | -320.01 | -0.69 |
| 1-ethylpropyl methyl sulfoxide | C6H14OS | -320.40 | -319.17 | -1.23 |
| 1,1-dimethylpropyl methyl sulfoxide | C6H14OS | -333.80 | -333.66 | -0.14 |
| 1,2-dimethylpropyl methyl sulfoxide | C6H14OS | -325.80 | -326.53 | 0.73 |
| 2,2-dimethylpropyl methyl sulfoxide | C6H14OS | -334.10 | -331.52 | -2.58 |
| pentyl thiolacetate | C7H14OS | -344.80 | -343.45 | -1.35 |
| S-(3-methylbutyl) ethanethioate | C7H14OS | -350.20 | -348.67 | -1.53 |
| 1-methylbutyl thiolacetate | C7H14OS | -348.60 | -347.74 | -0.86 |
| S-(2-methylbutyl) ethanethioate | C7H14OS | -348.00 | -346.54 | -1.46 |
| S-(1,1-dimethylpropyl) ethanethioate | C7H14OS | -348.60 | -351.67 | 3.07 |
| S-(1,2-dimethylpropyl) ethanethioate | C7H14OS | -351.50 | -352.96 | 1.46 |
| S-(2,2-dimethylpropyl) ethanethioate | C7H14OS | -359.10 | -358.05 | -1.05 |
| S-(1-ethylpropyl) ethanethioate | C7H14OS | -346.90 | -345.60 | -1.30 |
| hexyl thioacetate | C8H16OS | -370.50 | -368.97 | -1.53 |
| S-(1-methylpentyl) ethanethioate | C8H16OS | -374.30 | -373.26 | -1.04 |
| S-(3,3-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | -383.60 | -383.56 | -0.04 |
| S-(1-ethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | -372.60 | -371.12 | -1.48 |
| S-(1-ethyl-2-methylpropyl) ethanethioate | C8H16OS | -375.50 | -376.34 | 0.84 |
| S-(1,2-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | -374.60 | -376.34 | 1.74 |
| S-(2-methylpentyl) ethanethioate | C8H16OS | -373.70 | -372.05 | -1.65 |
| S-(1,3-dimethylbutyl)ethanethioate | C8H16OS | -379.30 | -378.48 | -0.82 |
| S-(1,1-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | -374.30 | -377.19 | 2.89 |
| S-(3-methylpentyl) ethanethioate | C8H16OS | -372.80 | -372.05 | -0.75 |
| S-(4-methylpentyl) ethanethioate | C8H16OS | -375.90 | -374.19 | -1.71 |
| S-(1-ethyl-1-methylpropyl) ethanethioate | C8H16OS | -370.00 | -372.91 | 2.91 |
| S-(2-ethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | -371.70 | -369.92 | -1.78 |

| Nom | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|---|------------------|--|---|-------------------------------|
| S-(2,2-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | -379.80 | -379.29 | -0.51 |
| S-(2,3-dimethylbutyl) ethanethioate | C8H16OS | -376.20 | -377.28 | 1.08 |
| S-(1,1,2-trimethylpropyl) ethanethioate | C8H16OS | -373.30 | -380.27 | 6.97 |
| methyl vinyl sulfone | C3H6O2S | -321.50 | -325.30 | 3.80 |
| ethyl vinyl sulfone | C4H8O2S | -356.90 | -357.17 | 0.27 |
| methyl trans-propenyl sulfone | C4H8O2S | -359.20 | -361.91 | 2.71 |
| methyl cis-propenyl sulfone | C4H8O2S | -359.20 | -355.95 | -3.25 |
| isopropenyl methyl sulfone | C4H8O2S | -364.00 | -363.87 | -0.13 |
| methyl propyl sulfone | C4H10O2S | -497.30 | -498.19 | 0.89 |
| isopropyl methyl sulfone | C4H10O2S | -504.40 | -505.06 | 0.66 |
| propyl vinyl sulfone | C5H10O2S | -382.70 | -382.69 | -0.01 |
| isopropyl vinyl sulfone | C5H10O2S | -389.80 | -389.56 | -0.24 |
| allyl ethyl sulfone | C5H10O2S | -406.60 | -411.95 | 5.35 |
| 2-methyl-1-(methylsulfonyl)-1-propene | C5H10O2S | -401.40 | -389.85 | -11.55 |
| 1-(ethylsulfonyl)-(E)-1-propene | C5H10O2S | -394.70 | -397.07 | 2.37 |
| 1-(ethylsulfonyl)-(Z)-1-propene | C5H10O2S | -394.70 | -388.21 | -6.49 |
| 2-(ethylsulfonyl)-1-propene | C5H10O2S | -399.50 | -399.03 | -0.47 |
| 2-methyl-3-(methylsulfonyl)-1-propene | C5H10O2S | -413.30 | -404.73 | -8.57 |
| 2-(methylsulfonyl)-(E)-2-butene | C5H10O2S | -397.20 | -400.48 | 3.28 |
| 2-(methylsulfonyl)-(Z)-2-butene | C5H10O2S | -397.20 | -394.52 | -2.68 |
| (Z)-1-butenyl methyl sulfone | C5H10O2S | -359.20 | -371.60 | 12.40 |
| (E)-2-butenyl methyl sulfone | C5H10O2S | -408.80 | -413.39 | 4.59 |
| (Z)-2-butenyl methyl sulfone | C5H10O2S | -408.80 | -407.43 | -1.37 |
| 3-butenyl methyl sulfone | C5H10O2S | -396.90 | -396.87 | -0.03 |
| methyl 1-methyl-2-propenyl sulfone | C5H10O2S | -404.00 | -404.03 | 0.03 |
| methyl 1-methylenepropyl sulfone | C5H10O2S | -397.20 | -397.20 | 0.00 |
| ethyl isopropyl sulfone | C5H12O2S | -539.90 | -540.22 | 0.32 |
| butyl methyl sulfone | C5H12O2S | -523.10 | -523.70 | 0.60 |
| ethyl propyl sulfone | C5H12O2S | -532.80 | -533.35 | 0.55 |
| 2-methyl-1-(methylsulfonyl)propane | C5H12O2S | -530.20 | -528.93 | -1.27 |
| methyl 1-methylpropyl sulfone | C5H12O2S | -528.50 | -528.44 | -0.06 |
| diisopropyl sulfone | C6H14O2S | -572.80 | -572.61 | -0.19 |
| dipropyl sulfone | C6H14O2S | -558.60 | -558.87 | 0.27 |
| methyl pentyl sulfone | C6H14O2S | -548.90 | -549.22 | 0.32 |
| methyl neopentyl sulfone | C6H14O2S | -566.30 | -566.15 | -0.15 |
| butyl ethyl sulfone | C6H14O2S | -558.60 | -558.87 | 0.27 |
| ethyl sec-butyl sulfone | C6H14O2S | -564.00 | -563.60 | -0.40 |
| ethyl isobutyl sulfone | C6H14O2S | -565.70 | -564.09 | -1.61 |
| 2-(methylsulfonyl)-pentane | C6H14O2S | -554.30 | -553.96 | -0.34 |
| 1-methylethyl propyl sulfone | C6H14O2S | -565.70 | -565.74 | 0.04 |
| methyl 2-methylbutyl sulfone | C6H14O2S | -552.90 | -552.31 | -0.59 |
| methyl 3-methylbutyl sulfone | C6H14O2S | -554.30 | -554.45 | 0.15 |
| 1-ethylpropyl ethyl sulfone | C6H14O2S | -552.60 | -551.82 | -0.78 |
| 1,1-dimethylpropyl methyl sulfone | C6H14O2S | -566.00 | -566.15 | 0.15 |
| 1,2-dimethylpropyl methyl sulfone | C6H14O2S | -558.00 | -559.18 | 1.18 |
| dimethyl sulfite | C2H6O3S | -523.60 | -524.98 | 1.38 |
| ethyl methyl sulfite | C3H8O3S | -562.00 | -563.38 | 1.38 |
| diethyl sulfite | C4H10O3S | -600.50 | -601.77 | 1.27 |
| isopropyl methyl sulfite | C4H10O3S | -602.70 | -603.38 | 0.68 |
| methyl propyl sulfite | C4H10O3S | -587.80 | -588.89 | 1.09 |
| butyl methyl sulfite | C5H12O3S | -613.60 | -614.41 | 0.81 |
| tert-butyl methyl sulfite | C5H12O3S | -643.60 | -643.70 | 0.10 |
| ethyl propyl sulfite | C5H12O3S | -626.30 | -627.29 | 0.99 |
| methyl 1-methylpropyl sulfite | C5H12O3S | -626.80 | -626.76 | -0.04 |
| methyl 2-methylpropyl sulfite | C5H12O3S | -622.00 | -619.64 | -2.36 |

| Nom | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|-----------------------------------|------------------|--|---|-------------------------------|
| dipropyl sulfite | C6H14O3S | -652.10 | -652.81 | 0.71 |
| sec-butyl ethyl sulfite | C6H14O3S | -665.30 | -665.15 | -0.15 |
| methyl pentyl sulfite | C6H14O3S | -639.40 | -639.93 | 0.53 |
| ethyl 2-methylpropyl sulfite | C6H14O3S | -660.50 | -658.03 | -2.47 |
| butyl ethyl sulfite | C6H14O3S | -652.10 | -652.81 | 0.71 |
| 1-methylethyl propyl sulfite | C6H14O3S | -667.00 | -667.29 | 0.29 |
| methyl 1-methylbutyl sulfite | C6H14O3S | -652.60 | -652.28 | -0.32 |
| methyl 2-methylbutyl sulfite | C6H14O3S | -644.70 | -643.02 | -1.68 |
| methyl 3-methylbutyl sulfite | C6H14O3S | -644.80 | -645.16 | 0.36 |
| 1-ethylpropyl methyl sulfite | C6H14O3S | -650.90 | -650.14 | -0.76 |
| 1,1-dimethylpropyl methyl sulfite | C6H14O3S | -665.10 | -664.94 | -0.16 |
| 1,2-dimethylpropyl methyl sulfite | C6H14O3S | -657.60 | -657.50 | -0.10 |
| 2,2-dimethylpropyl methyl sulfite | C6H14O3S | -656.80 | -654.53 | -2.27 |
| 1,1-dimethylethyl ethyl sulfite | C6H14O3S | -682.10 | -682.09 | -0.01 |
| hexyl methyl sulfite | C7H16O3S | -665.20 | -665.45 | 0.25 |
| ethyl pentyl sulfite | C7H16O3S | -677.90 | -678.33 | 0.43 |
| butyl propyl sulfite | C7H16O3S | -677.90 | -678.33 | 0.43 |
| dibutyl sulfite | C8H18O3S | -703.60 | -703.84 | 0.24 |
| heptyl methyl sulfite | C8H18O3S | -690.90 | -690.97 | 0.07 |
| ethyl hexyl sulfite | C8H18O3S | -703.60 | -703.84 | 0.24 |
| pentyl propyl sulfite | C8H18O3S | -703.60 | -703.84 | 0.24 |
| methyl octyl sulfite | C9H20O3S | -716.70 | -716.49 | -0.21 |
| ethyl heptyl sulfite | C9H20O3S | -729.40 | -729.36 | -0.04 |
| hexyl propyl sulfite | C9H20O3S | -729.40 | -729.36 | -0.04 |
| butyl pentyl sulfite | C9H20O3S | -729.40 | -729.36 | -0.04 |
| methyl nonyl sulfite | C10H22O3S | -742.60 | -742.01 | -0.59 |
| ethyl octyl sulfite | C10H22O3S | -755.20 | -754.88 | -0.32 |
| heptyl propyl sulfite | C10H22O3S | -755.20 | -754.88 | -0.32 |
| butyl hexyl sulfite | C10H22O3S | -755.20 | -754.88 | -0.32 |
| dimethyl sulfate | C2H6O4S | -733.10 | -734.52 | 1.42 |
| ethyl methyl sulfate | C3H8O4S | -771.60 | -772.92 | 1.32 |
| diethyl sulfate | C4H10O4S | -810.10 | -811.31 | 1.21 |
| methyl propyl sulfate | C4H10O4S | -797.40 | -798.44 | 1.04 |
| methyl 1-methylethyl sulfate | C4H10O4S | -812.30 | -812.92 | 0.62 |
| butyl methyl sulfate | C5H12O4S | -823.10 | -823.96 | 0.86 |
| methyl 1-methylpropyl sulfate | C5H12O4S | -836.30 | -836.30 | 0.00 |
| methyl 2-methylpropyl sulfate | C5H12O4S | -831.50 | -829.18 | -2.32 |
| 1,1-dimethylethyl methyl sulfate | C5H12O4S | -853.10 | -853.24 | 0.14 |
| ethyl 1-methylethyl sulfate | C5H12O4S | -850.70 | -851.32 | 0.62 |
| ethyl propyl sulfate | C5H12O4S | -835.80 | -835.78 | -0.02 |
| methyl pentyl sulfate | C6H14O4S | -848.90 | -849.47 | 0.57 |
| butyl ethyl sulfate | C6H14O4S | -861.60 | -862.35 | 0.75 |
| 1-methylethyl propyl sulfate | C6H14O4S | -876.50 | -876.83 | 0.33 |
| methyl 1-methylbutyl sulfate | C6H14O4S | -862.10 | -861.82 | -0.28 |
| methyl 2-methylbutyl sulfate | C6H14O4S | -854.20 | -852.56 | -1.64 |
| methyl 3-methylbutyl sulfate | C6H14O4S | -854.30 | -854.70 | 0.40 |
| 1-ethylpropyl methyl sulfate | C6H14O4S | -860.40 | -859.68 | -0.72 |
| 1,1-dimethyl methyl sulfate | C6H14O4S | -874.60 | -874.49 | -0.11 |
| 1,2-dimethylpropyl methyl sulfate | C6H14O4S | -867.10 | -867.05 | -0.05 |
| 2,2-dimethylpropyl methyl sulfate | C6H14O4S | -866.30 | -864.07 | -2.23 |
| ethyl 1-methylpropyl sulfate | C6H14O4S | -874.80 | -874.70 | -0.10 |
| ethyl 2-methylpropyl sulfate | C6H14O4S | -870.00 | -867.58 | -2.42 |
| ethyl 1,1-dimethylethyl sulfate | C6H14O4S | -891.60 | -891.64 | 0.04 |
| hexyl methyl sulfate | C7H16O4S | -874.70 | -874.99 | 0.29 |
| ethyl pentyl sulfate | C7H16O4S | -887.40 | -887.87 | 0.47 |

| Nom | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|-----------------------|------------------|--|---|-------------------------------|
| butyl propyl sulfate | C7H16O4S | -887.40 | -887.87 | 0.47 |
| dibutyl sulfate | C8H18O4S | -913.20 | -913.39 | 0.19 |
| heptyl methyl sulfate | C8H18O4S | -900.50 | -900.51 | 0.01 |
| ethyl hexyl sulfate | C8H18O4S | -913.20 | -913.39 | 0.19 |
| pentyl propyl sulfate | C8H18O4S | -913.20 | -913.39 | 0.19 |
| methyl octyl sulfate | C9H20O4S | -926.30 | -926.03 | -0.27 |
| ethyl heptyl sulfate | C9H20O4S | -939.00 | -938.91 | -0.09 |
| hexyl propyl sulfate | C9H20O4S | -939.00 | -938.91 | -0.09 |
| butyl pentyl sulfate | C9H20O4S | -939.00 | -938.91 | -0.09 |
| dipentyl sulfate | C10H22O4S | -964.70 | -964.43 | -0.27 |
| methyl nonyl sulfate | C10H22O4S | -952.00 | -952.01 | 0.01 |
| ethyl octyl sulfate | C10H22O4S | -964.70 | -964.43 | -0.27 |
| heptyl propyl sulfate | C10H22O4S | -964.50 | -964.43 | -0.07 |
| butyl hexyl sulfate | C10H22O4S | -964.50 | -964.43 | -0.07 |

Test en mode prédictif

| Nom | Formule chimique | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|-------------------------------|------------------|--|---|-------------------------------|
| methyl-thiirane | C3H6S | 11.59 | 8.31 | 3.28 |
| 1-propanethiol | C3H8S | -99.54 | -99.13 | -0.41 |
| 2,3dihydrothiophene | C4H6S | 53.26 | 87.10 | -33.84 |
| 3-methyl-2-thiabutane | C4H10S | -124.39 | -123.70 | -0.69 |
| 2,3-dihydro-5-methylthiophene | C5H8S | 60.90 | 51.92 | 8.98 |
| 3-methyl-2-butanethiol | C5H12S | -158.50 | -161.14 | 2.64 |
| 3,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -136.10 | -139.75 | 3.65 |
| 1,3-butanedithiol | C4H10S2 | -108.20 | -109.15 | 0.95 |
| 2-methyl-3,4-dithiahexane | C5H12S2 | -150.70 | -151.94 | 1.24 |
| 3-methyl-1,2-butanedithiol | C5H12S2 | -136.10 | -137.76 | 1.66 |
| S-sec-butyl ethanthioate | C6H12OS | -322.80 | -322.22 | -0.58 |
| diisopropyl sulfoxide | C6H14OS | -340.60 | -339.93 | -0.67 |
| allyl methyl sulfone | C4H8O2S | -371.10 | -373.49 | 2.39 |
| diethyl sulfone | C4H10O2S | -515.20 | -507.83 | -7.37 |
| diisopropyl sulfite | C6H14O3S | -681.90 | -681.77 | -0.13 |
| dipentyl sulfite | C10H22O3S | -755.20 | -754.88 | -0.32 |
| diisopropyl sulfate | C6H14O4S | -891.40 | -891.32 | -0.08 |
| dipropyl sulfate | C6H14O4S | -861.60 | -862.35 | 0.75 |

Annexe 3 : résultats d'estimation des enthalpies de formation en phase gaz à l'aide des approches ab initio

Le premier tableau (1-4) présente les 182 composés $C_xH_yO_zS_t$ ayant servi à établir les paramètres pour l'estimation des enthalpies standard de formation en phase gaz à 298,15 K à partir des énergies calculées ab initio (chapitre IV). On y trouve, pour chaque composé, l'enthalpie standard de formation de référence $\Delta_f H^0_{liq}(\text{litt.})$ et les valeurs $\Delta_f H^0_{liq}(\text{est.})$ estimées après ajustement des paramètres atomiques, des paramètres de groupes d'ordre 1 et des paramètres de groupes d'ordre 2.

Le second tableau rassemble les mêmes données pour les 13 composés de l'échantillon de test. Ces données n'ont pas été utilisées pour ajuster les paramètres mais ont servi à tester les trois méthodes en mode prédictif.

| Nom | Form. brute | H^A Hartree/ Molécule | $\Delta_f H^0_{\text{gaz}}$ (litt.) kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{\text{gaz}}(\text{est.}) / \text{kJ.mol}^{-1}$ | | |
|--------------------------|-------------|-------------------------------|--|---|-------------------|-------------------|
| | | | | Param. atom. | Param. ordre 1 | Param. ordre 2 |
| hydrogene | H | -0.497912 | 217.98 | 222.30 | N/A | N/A |
| carbone | C | -37.773649 | 716.67 | 893.16 | N/A | N/A |
| soufre | S | -398.040213 | 276.98 | 411.66 | N/A | N/A |
| Ethane | C2H6 | -79.759395 | -83.85 | -95.12 | -85.66 | -85.60 |
| propane | C3H8 | -119.046186 | -104.68 | -115.58 | -106.58 | -106.42 |
| propene | C3H6 | -117.831692 | 20.00 | 13.94 | 18.55 | 17.48 |
| cyclopropane | C3H6 | -117.818370 | 53.30 | 48.92 | 64.79 | 61.78 |
| Butane | C4H10 | -158.332949 | -126.78 | -135.96 | -127.43 | -127.16 |
| isobutane | C4H10 | -158.334304 | -134.18 | -139.51 | -137.34 | -137.47 |
| 1-butene | C4H8 | -157.117923 | -0.54 | -5.05 | -0.90 | -1.20 |
| Z-2-butene | C4H8 | -157.121708 | -7.40 | -14.98 | -8.47 | -6.83 |
| E-2-butene | C4H8 | -157.124007 | -11.00 | -21.02 | -14.51 | -14.94 |
| cyclobutane | C4H8 | -157.107956 | 22.70 | 21.12 | 28.49 | 28.62 |
| 1,3-butadiene | C4H6 | -155.910755 | 110.00 | 105.23 | 104.99 | 108.18 |
| pentane | C5H12 | -197.619565 | -146.94 | -155.95 | -147.89 | -147.53 |
| isopentane | C5H12 | -197.619452 | -153.55 | -155.66 | -153.94 | -155.47 |
| neopentane | C5H12 | -197.621893 | -168.10 | -162.06 | -170.16 | -168.65 |
| 1-pentene | C5H10 | -196.404760 | -21.30 | -25.62 | -21.95 | -22.14 |
| Z-2-pentene | C5H10 | -196.407740 | -27.60 | -33.44 | -27.40 | -24.99 |
| E-2-pentene | C5H10 | -196.405603 | -31.90 | -27.83 | -21.79 | -21.46 |
| 2-methyl-1-butene | C5H10 | -196.409384 | -35.30 | -37.76 | -35.49 | -37.17 |
| 3-methyl-1-butene | C5H10 | -196.398353 | -27.60 | -8.80 | -11.48 | -15.23 |
| 2-methyl-2-butene | C5H10 | -196.413650 | -41.80 | -48.96 | -44.32 | -46.14 |
| cyclopentane | C5H10 | -196.423972 | -76.40 | -76.06 | -66.13 | -71.20 |
| 1,1-dimethylcyclopropane | C5H10 | -196.398721 | -8.20 | -9.77 | -10.99 | -12.64 |
| Z-1,3-pentadiene | C5H8 | -195.201243 | 81.40 | 75.07 | 76.73 | 82.64 |
| E-1,3-pentadiene | C5H8 | -195.203876 | 76.10 | 68.16 | 69.82 | 73.64 |
| 1,4-pentadiene | C5H8 | -195.189560 | 105.60 | 105.75 | 105.04 | 102.22 |
| 2-methyl-1,3-butadiene | C5H8 | -195.201977 | 75.50 | 73.15 | 71.03 | 80.03 |
| 1,3-cyclopentadiene | C5H8 | -194.012901 | 134.30 | 135.93 | 141.82 | 140.02 |
| Hexane | C6H14 | -236.906227 | -166.94 | -176.07 | -168.47 | -168.01 |
| 3-methylpentane | C6H14 | -236.904449 | -172.00 | -171.40 | -170.16 | -173.08 |
| 2,2-dimethylbutane | C6H14 | -236.905691 | -184.00 | -174.66 | -183.22 | -184.61 |
| 2,3-dimethylbutane | C6H14 | -236.904121 | -175.90 | -170.54 | -175.65 | -178.96 |
| Z-2-hexene | C6H12 | -235.694612 | -50.30 | -54.11 | -48.54 | -46.02 |
| E-2-hexene | C6H12 | -235.697125 | -53.90 | -60.71 | -55.13 | -54.70 |
| Z-3-hexene | C6H12 | -235.693757 | -47.60 | -51.87 | -46.29 | -43.11 |
| E-3-hexene | C6H12 | -235.696501 | -52.30 | -59.07 | -53.50 | -52.40 |
| 2-methyl-1-pentene | C6H12 | -235.696148 | -59.40 | -58.14 | -56.34 | -57.92 |
| 3-methyl-1-pentene | C6H12 | -235.690857 | -49.50 | -44.25 | -47.40 | -52.55 |
| 4-methyl-1-pentene | C6H12 | -235.691360 | -51.30 | -45.57 | -48.72 | -50.70 |
| 2-methyl-2-pentene | C6H12 | -235.699746 | -66.90 | -67.59 | -63.42 | -64.47 |
| Z-3-methyl-2-pentene | C6H12 | -235.698334 | -62.30 | -63.88 | -59.71 | -58.68 |
| E-3-methyl-2-pentene | C6H12 | -235.698549 | -63.10 | -64.45 | -60.28 | -61.32 |
| Z-4-methyl-2-pentene | C6H12 | -235.695341 | -57.50 | -56.03 | -56.80 | -57.85 |
| E-4-methyl-2-pentene | C6H12 | -235.696620 | -61.50 | -59.38 | -60.16 | -63.29 |
| 2-ethyl-1-butene | C6H12 | -235.694477 | -56.00 | -53.76 | -51.95 | -52.87 |
| 2,3-dimethyl-1-butene | C6H12 | -235.695561 | -62.60 | -56.60 | -61.15 | -66.29 |
| 3,3-dimethyl-1-butene | C6H12 | -235.692011 | -60.50 | -47.28 | -60.23 | -60.52 |
| 2,3-dimethyl-2-butene | C6H12 | -235.699871 | -70.30 | -67.92 | -65.15 | -68.34 |
| cyclohexane | C6H12 | -235.719867 | -123.40 | -120.42 | -129.41 | -131.62 |
| methylcyclopentane | C6H12 | -235.712963 | -106.20 | -102.29 | -99.18 | -104.54 |
| ethylcyclobutane | C6H12 | -235.685338 | -27.70 | -29.76 | -29.68 | -31.23 |

| Nom | Form. brute | H^A Hartree/ Molécule | $\Delta_f H^0_{gaz}$ (litt.) kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{gaz}(\text{est.}) / \text{kJ.mol}^{-1}$ | | |
|-----------------------------|----------------|-------------------------------|---|--|-------------------|-------------------|
| | | | | Param. atom. | Param. ordre 1 | Param. ordre 2 |
| cyclohexene | C6H10 | -234.509792 | -5.00 | -2.51 | -13.52 | -15.10 |
| 1-methylcyclopentene | C6H10 | -234.510731 | -3.80 | -4.97 | 1.07 | -4.75 |
| 3-methylcyclopentene | C6H10 | -234.504699 | 8.00 | 10.87 | 11.96 | 4.06 |
| 4-methylcyclopentene | C6H10 | -234.504187 | 11.10 | 12.21 | 13.30 | 8.57 |
| bicyclopentyl | C6H10 | -234.457124 | 129.40 | 135.77 | 144.42 | 137.77 |
| methylenecyclopentane | C6H10 | -234.503591 | 10.20 | 13.77 | 17.45 | 11.10 |
| 1,3-cyclohexadiene | C6H8 | -233.302354 | 106.20 | 108.48 | 95.45 | 98.56 |
| 2-methylhexane | C7H14 | -276.192661 | -194.60 | -195.58 | -194.81 | -196.13 |
| 3-methylhexane | C7H14 | -276.190921 | -191.30 | -191.02 | -190.24 | -193.06 |
| 3-ethylpentane | C7H14 | -276.186235 | -189.60 | -178.71 | -177.94 | -182.25 |
| 2,2-dimethylpentane | C7H14 | -276.192044 | -205.90 | -193.96 | -203.00 | -204.28 |
| 2,3-dimethylpentane | C7H14 | -276.188926 | -198.90 | -185.78 | -191.35 | -196.06 |
| 2,4-dimethylpentane | C7H14 | -276.189250 | -201.70 | -186.63 | -192.20 | -195.41 |
| 3,3-dimethylpentane | C7H14 | -276.188608 | -201.20 | -184.94 | -193.97 | -198.25 |
| 2,2,3-trimethylbutane | C7H14 | -276.188392 | -204.50 | -184.38 | -199.76 | -204.43 |
| Methanethiol | CH4S | -438.654889 | -22.59 | -36.02 | -27.21 | -24.65 |
| Ethanethiol | C2H6S | -477.942151 | -46.02 | -57.71 | -49.36 | -48.99 |
| 2-thiopropane | C2H6S | -477.940475 | -37.20 | -53.31 | -45.50 | -38.61 |
| thiacyclopentane | C2H4S | -476.729750 | 82.38 | 66.31 | 81.00 | 80.17 |
| 1-propanethiol | C3H8S | -517.228809 | -67.53 | -77.81 | -69.94 | -69.46 |
| 2-propanethiol | C3H8S | -517.231293 | -75.90 | -84.34 | -82.81 | -79.07 |
| 2-thiobutane | C3H8S | -517.227480 | -59.29 | -74.32 | -66.98 | -62.27 |
| Thiacyclobutane | C3H6S | -516.014496 | 61.00 | 51.23 | 57.41 | 59.71 |
| methyl-thiirane | C3H6S | -516.021891 | 46.11 | 31.81 | 39.68 | 42.21 |
| 1-butanethiol | C4H10S | -556.515439 | -87.78 | -97.85 | -90.44 | -89.85 |
| 2-butanethiol | C4H10S | -556.516887 | -96.61 | -101.65 | -100.59 | -98.24 |
| 2-methyl-1-propanethiol | C4H10S | -556.514615 | -96.94 | -95.68 | -94.62 | -95.93 |
| 2-methyl-2-propanethiol | C4H10S | -556.507379 | -109.29 | -76.68 | -85.43 | -83.59 |
| 2-thiapentane | C4H10S | -556.514062 | -81.92 | -94.23 | -87.35 | -82.54 |
| 3-thiapentane | C4H10S | -556.514432 | -83.22 | -95.20 | -88.33 | -85.79 |
| 3-methyl-2-thiobutane | C4H10S | -556.515444 | -90.16 | -97.86 | -97.33 | -89.41 |
| 2,2-dimethylthiirane | C4H8S | -555.312866 | 11.59 | 0.37 | -2.04 | -1.40 |
| cis-2,3-dimethylthiirane | C4H8S | -555.311626 | 11.59 | 3.63 | 4.67 | 12.65 |
| trans-2,3-dimethylthiirane | C4H8S | -555.313972 | 3.89 | -2.53 | -1.49 | 4.41 |
| 2-ethylthiirane | C4H8S | -555.309148 | 20.90 | 10.13 | 17.53 | 18.67 |
| thiacyclopentane | C4H8S | -555.327484 | -33.76 | -38.01 | -29.27 | -32.16 |
| 2,3-dihydrothiophene | C4H6S | -554.117454 | 91.00 | 79.79 | 86.51 | 111.96 |
| 2,5-dihydrothiophene | C4H6S | -554.117746 | 87.28 | 79.02 | 85.74 | 85.55 |
| Thiophene | C4H4S | -552.937480 | 114.90 | 118.67 | 123.37 | 108.32 |
| 1-pentanethiol | C5H12S | -595.802154 | -109.79 | -118.10 | -111.16 | -110.47 |
| 2-pentanethiol | C5H12S | -595.803550 | -117.24 | -121.77 | -121.18 | -118.73 |
| 3-pentanethiol | C5H12S | -595.802478 | -117.00 | -118.95 | -118.36 | -117.41 |
| 2-methyl-1-butanethiol | C5H12S | -595.799748 | -114.70 | -111.78 | -111.19 | -113.90 |
| 2-methyl-2-butanethiol | C5H12S | -595.803363 | -126.78 | -121.27 | -130.49 | -131.54 |
| 2,2-dimethyl-1-propanethiol | C5H12S | -595.802166 | -128.70 | -118.13 | -127.35 | -128.52 |
| 2-thiahexane | C5H12S | -595.800716 | -101.88 | -114.32 | -107.92 | -103.00 |
| 3-thiahexane | C5H12S | -595.800999 | -104.43 | -115.07 | -108.66 | -106.02 |
| 4-methyl-2-thiapentane | C5H12S | -595.800934 | -111.30 | -114.90 | -114.84 | -111.81 |
| 2-methyl-3-thiapentane | C5H12S | -595.802242 | -114.10 | -118.33 | -118.28 | -112.52 |
| 3,3-dimethyl-2-thiobutane | C5H12S | -595.800427 | -120.96 | -113.57 | -123.32 | -117.44 |
| 3-methyl-2-thiapentane | C5H12S | -595.802189 | -109.90 | -118.19 | -118.14 | -111.60 |
| Thiacyclohexane | C5H10S | -594.602113 | -63.26 | -26.53 | -36.72 | -36.75 |
| 3-methylthiacyclopentane | C5H10S | -594.616031 | -60.17 | -63.07 | -61.15 | -64.34 |
| 2-methylthiacyclopentane | C5H10S | -594.616504 | -63.89 | -64.32 | -62.39 | -61.92 |

| Nom | Form. brute | H^A Hartree/ Molécule | $\Delta_f H^0_{\text{gaz}}$ (litt.) kJ.mol^{-1} | $\Delta_f H^0_{\text{gaz}}(\text{est.}) / \text{kJ.mol}^{-1}$ | | |
|------------------------------------|----------------|-------------------------------|--|---|-------------------|-------------------|
| | | | | Param. atom. | Param. ordre 1 | Param. ordre 2 |
| 2,3-dihydro-5-methylthiophene | C5H8S | -593.411375 | 100.90 | 40.61 | 45.46 | 81.29 |
| 2-methylthiophene | C5H6S | -592.229335 | 83.50 | 84.92 | 87.75 | 83.08 |
| 3-methylthiophene | C5H6S | -592.229379 | 82.60 | 84.80 | 87.63 | 78.39 |
| 1-hexanethiol | C6H14S | -635.088757 | -129.24 | -138.06 | -131.59 | -130.80 |
| 2-hexanethiol | C6H14S | -635.090138 | -137.87 | -141.69 | -141.56 | -139.01 |
| 3-hexanethiol | C6H14S | -635.089003 | -135.40 | -138.71 | -138.58 | -137.53 |
| 2-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | -635.086288 | -135.40 | -131.58 | -131.46 | -134.06 |
| 2-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | -635.089810 | -147.90 | -140.83 | -150.51 | -151.46 |
| 2-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | -635.087539 | -141.40 | -134.86 | -141.09 | -141.93 |
| 3-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | -635.086908 | -133.00 | -133.21 | -133.08 | -135.68 |
| 3-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | -635.087658 | -143.20 | -135.18 | -144.86 | -148.80 |
| 4-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | -635.090190 | -143.70 | -141.82 | -148.05 | -147.39 |
| 2-ethyl-1-butanethiol | C6H14S | -635.082755 | -133.40 | -122.30 | -122.18 | -126.28 |
| 2,2-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | -635.086263 | -144.50 | -131.51 | -141.20 | -145.26 |
| 2,3-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | -635.085277 | -139.60 | -128.92 | -135.15 | -139.64 |
| 2,3-dimethyl-2-butanethiol | C6H14S | -635.086225 | -147.30 | -131.41 | -147.45 | -151.79 |
| 3,3-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | -635.088013 | -146.60 | -136.11 | -145.79 | -146.86 |
| 3,3-dimethyl-2-butanethiol | C6H14S | -635.086338 | -149.80 | -131.71 | -147.75 | -148.54 |
| 2-thiaheptane | C6H14S | -635.087442 | -121.75 | -134.61 | -128.67 | -123.65 |
| 3-thiaheptane | C6H14S | -635.087653 | -126.76 | -135.16 | -129.22 | -126.48 |
| 3-methyl-2-thiahexane | C6H14S | -635.087036 | -130.70 | -133.54 | -133.95 | -127.32 |
| 4-methyl-2-thiahexane | C6H14S | -635.085996 | -129.00 | -130.81 | -131.22 | -129.59 |
| 5-methyl-2-thiahexane | C6H14S | -635.087173 | -129.70 | -133.90 | -134.31 | -131.18 |
| 4-methyl-3-thiahexane | C6H14S | -635.087307 | -133.20 | -134.25 | -134.67 | -130.31 |
| 3,3-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | -635.085611 | -137.40 | -129.80 | -140.02 | -137.04 |
| 4,4-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | -635.087356 | -143.10 | -134.38 | -144.60 | -141.43 |
| 2,2-dimethyl-3-thiapentane | C6H14S | -635.088842 | -144.20 | -138.28 | -148.50 | -144.80 |
| Thiacycloheptane | C6H12S | -633.893371 | -65.52 | -58.71 | -65.64 | -66.98 |
| 2,2-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -633.903436 | -94.80 | -85.14 | -93.49 | -94.92 |
| 3,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -633.902658 | -91.80 | -83.10 | -91.45 | -93.00 |
| cis-2,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -633.902055 | -83.10 | -81.51 | -86.41 | -84.15 |
| trans-2,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -633.902392 | -90.30 | -82.40 | -87.30 | -87.12 |
| cis-2,4-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -633.904094 | -82.70 | -86.87 | -91.76 | -89.50 |
| trans-2,4-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -633.900525 | -89.90 | -77.50 | -82.39 | -82.21 |
| cis-2,5-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -633.904670 | -83.10 | -88.38 | -93.28 | -87.36 |
| trans-2,5-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | -633.903672 | -90.40 | -85.76 | -90.66 | -86.82 |
| cis-3,4-dimethylthiolane | C6H12S | -633.901147 | -82.10 | -79.13 | -84.03 | -85.42 |
| trans-3,4-dimethylthiolane | C6H12S | -633.903855 | -89.30 | -86.24 | -91.14 | -94.61 |
| 2-ethylthiacyclopentane | C6H12S | -633.902363 | -84.60 | -82.32 | -80.87 | -81.79 |
| 2-ethylthiophene | C6H8S | -631.514756 | 63.60 | 68.06 | 70.42 | 66.52 |
| 2,3-dimethylthiophene | C6H8S | -631.519492 | 53.40 | 55.63 | 56.59 | 57.72 |
| 2,4-dimethylthiophene | C6H8S | -631.521322 | 51.00 | 50.82 | 51.78 | 52.91 |
| 2,5-dimethylthiophene | C6H8S | -631.521342 | 52.10 | 50.77 | 51.73 | 57.44 |
| 3,4-dimethylthiophene | C6H8S | -631.521226 | 52.30 | 51.07 | 52.03 | 48.59 |
| 1-heptanethiol | C7H16S | -674.375424 | -149.49 | -158.19 | -152.18 | -151.29 |
| 2-heptanethiol | C7H16S | -674.376830 | -158.50 | -161.88 | -162.23 | -159.57 |
| 2-octanethiol | C8H18S | -713.663437 | -179.13 | -181.85 | -182.67 | -179.91 |
| 5-thianonane | C8H18S | -713.660902 | -167.00 | -175.20 | -170.19 | -167.25 |
| 1-nonanethiol | C9H20S | -752.948931 | -190.75 | -198.90 | -193.83 | -192.74 |
| 2-thiadecane | C9H20S | -752.947291 | -183.60 | -194.60 | -190.06 | -184.73 |
| 1-decanethiol | C10H22S | -792.235302 | -211.92 | -218.25 | -213.65 | -212.45 |
| 3-thiaundecane | C10H22S | -792.234225 | -209.30 | -215.43 | -211.36 | -208.20 |
| 1-dodecanethiol | C12H26S | -870.808721 | -253.18 | -258.74 | -255.06 | -253.67 |
| 2-dodecanethiol | C12H26S | -870.810123 | -261.60 | -262.42 | -265.10 | -261.93 |

| Nom | Form. brute | H^{AI} Hatree/ Molécule | $\Delta_f H^0_{gaz}$ (litt.) kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{gaz}(est.) / \text{kJ.mol}^{-1}$ | | |
|-------------------------------|-------------|---------------------------------|---|---|----------------|----------------|
| | | | | Param. atom. | Param. ordre 1 | Param. ordre 2 |
| 2-thiatetradecane | C13H28S | -910.095120 | -266.20 | -278.16 | -275.49 | -269.76 |
| 1-tetradecanethiol | C14H30S | -949.381853 | -294.44 | -298.46 | -295.73 | -294.12 |
| 3-thiapentadecane | C14H30S | -949.380776 | -291.80 | -295.63 | -293.43 | -289.87 |
| 1-hexadecanethiol | C16H34S | -1027.955127 | -335.70 | -338.56 | -336.76 | -334.95 |
| 9-thiaheptadecane | C16H34S | -1027.954156 | -332.00 | -336.01 | -334.75 | -330.98 |
| 1-octadecanethiol | C18H38S | -1106.528401 | -376.96 | -378.66 | -377.80 | -375.79 |
| 10-thianonadecane | C18H38S | -1106.527463 | -373.30 | -376.20 | -375.87 | -371.90 |
| 11-thiahenicosane | C20H42S | -1185.100749 | -414.60 | -416.33 | -416.94 | -412.76 |
| Methanedithiol | CH4S2 | -836.831330 | 12.60 | 17.98 | 25.67 | 9.46 |
| 1,2-ethanedithiol | C2H6S2 | -876.122885 | -9.00 | -14.99 | -7.76 | -7.07 |
| 2,3-dithiabutane | C2H6S2 | -876.122576 | -23.60 | -14.18 | -8.02 | -14.77 |
| 1,3-propanedithiol | C3H8S2 | -915.409963 | -29.00 | -36.19 | -29.44 | -28.64 |
| 1,2-propanedithiol | C3H8S2 | -915.409981 | -39.30 | -36.24 | -35.84 | -33.27 |
| 1,4-butanedithiol | C4H10S2 | -954.697427 | -49.80 | -58.42 | -52.13 | -51.23 |
| 2,3-butanedithiol | C4H10S2 | -954.696847 | -67.10 | -56.89 | -63.31 | -58.88 |
| 3,4-dithiahexane | C4H10S2 | -954.705937 | -74.06 | -80.76 | -75.54 | -86.64 |
| 1,5-pentanedithiol | C5H12S2 | -993.984178 | -70.40 | -78.77 | -72.94 | -71.94 |
| 2,4-pentanedithiol | C5H12S2 | -993.987485 | -86.10 | -87.45 | -94.33 | -89.80 |
| 4,5-dithiaoctane | C6H14S2 | -1033.270123 | -116.60 | -97.00 | -92.71 | -103.61 |
| 2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane | C6H14S2 | -1033.283452 | -134.60 | -131.99 | -140.41 | -145.09 |
| 5,6-dithiadecane | C8H18S2 | -1111.843498 | -157.70 | -137.36 | -134.01 | -144.71 |
| 6,7-dithiadodecane | C10H22S2 | -1190.416794 | -198.90 | -177.52 | -175.11 | -185.60 |
| 9,10-dithiaoctadecane | C16H34S2 | -1426.145732 | -322.70 | -321.76 | -322.15 | -332.02 |
| 10,11-dithiaicosane | C18H38S2 | -1504.719039 | -364.00 | -361.94 | -363.27 | -372.94 |

Test en mode prédictif

| Nom | Form. brute | H^{AI} Hatree/ Molécule | $\Delta_f H^0_{gaz}$ (litt.) kJ.mol ⁻¹ | $\Delta_f H^0_{gaz}(est.) / \text{kJ.mol}^{-1}$ | | |
|----------------------------|-------------|---------------------------------|---|---|----------------|----------------|
| | | | | Param. atom. | Param. Ordre 1 | Param. Ordre 2 |
| isobutene | C4H8 | -157.124489 | -17.10 | -22.28 | -19.54 | -21.99 |
| cyclopentene | C5H8 | -195.216288 | 33.90 | 35.57 | 43.48 | 39.05 |
| 2-methylpentane | C6H14 | -236.905960 | -174.68 | -175.37 | -174.12 | -175.55 |
| heptane | C7H14 | -276.192836 | -187.70 | -196.04 | -188.92 | -188.35 |
| 3-methyl-1-butanethiol | C5H12S | -595.801872 | -14.60 | -117.36 | -116.77 | -117.97 |
| 3-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | -635.086041 | -140.50 | -130.93 | -137.16 | -137.99 |
| 4-thiaheptane | C6H14S | -635.087632 | -124.98 | -135.11 | -129.17 | -126.42 |
| 5-methyl-3-thiahexane | C6H14S | -635.087920 | -134.60 | -135.86 | -136.27 | -135.42 |
| 2,4-dimethyl-3-thiapentane | C6H14S | -635.088934 | -141.13 | -138.53 | -145.29 | -136.32 |
| 3-ethylthiophene | C6H8S | -631.515377 | 62.70 | 66.43 | 68.79 | 60.31 |
| 6-thiaundecane | C10H22S | -792.234252 | -208.30 | -215.50 | -211.43 | -208.28 |
| 2,2-propanedithiol | C3H8S2 | -915.412942 | -52.50 | -44.02 | -53.42 | -55.82 |
| 2,3-dithiahexane | C4H10S2 | -954.704944 | -71.20 | -78.15 | -72.93 | -81.75 |

Annexe 4 : résultats de calcul de l'enthalpie de vaporisation

Le premier tableau (1-6) présente les 169 composés ayant servi à établir la prédiction des enthalpies de vaporisation par la méthode dérivée de la corrélation de Politzer et Murray :

$$\Delta_{vap}H^0 = a_v(A)^{1/2} + b_v(\nu\sigma_{tot}^2)^{1/2} - c_v$$

On y trouve, pour chaque composé, la valeur de référence de l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H(\text{litt.})$, les valeurs des grandeurs A , σ_{tot} et ν obtenues comme expliqué au chapitre IV, la valeur $\Delta_{vap}H(\text{est.})$ estimée par la relation ci-dessus après ajustement des paramètres a_v , b_v et c_v et l'écart par rapport à la valeur de référence.

Le second tableau rassemble les mêmes données pour les 13 composés de l'échantillon de test. Ces données n'ont pas été utilisées pour calculer les paramètres du modèle mais ont servi à le tester en mode prédictif.

| Composé | Formule chimique | CAS | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | A | σ_{tot} | ν | ΔH_{vap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|--------------------------|------------------|-----------|---|----------|-----------------------|--------|--|-------------------------------|
| propane | C3H8 | 74-98-6 | 16.40 | 377.7812 | 45.014 | 0.2237 | 17.58 | -1.18 |
| propene | C3H6 | 115-07-1 | 16.04 | 350.8776 | 46.200 | 0.2410 | 12.93 | 3.11 |
| cyclopropane | C3H6 | 75-19-4 | 18.10 | 332.7461 | 46.539 | 0.2472 | 10.38 | 7.72 |
| butane | C4H10 | 106-97-8 | 20.75 | 454.2639 | 42.899 | 0.2251 | 26.27 | -5.52 |
| isobutane | C4H10 | 75-28-5 | 21.04 | 444.0731 | 46.245 | 0.2132 | 23.98 | -2.94 |
| 1-butene | C4H8 | 106-98-9 | 20.86 | 429.4912 | 47.830 | 0.2375 | 19.98 | 0.88 |
| Z-2-butene | C4H8 | 590-18-1 | 22.50 | 424.7474 | 47.982 | 0.2402 | 19.25 | 3.25 |
| E-2-butene | C4H8 | 624-64-6 | 22.00 | 431.6096 | 49.819 | 0.2370 | 18.92 | 3.08 |
| cyclobutane | C4H8 | 287-23-0 | 23.00 | 403.6220 | 47.588 | 0.2230 | 18.59 | 4.41 |
| 1,3-butadiene | C4H6 | 106-99-0 | 22.81 | 401.0572 | 38.020 | 0.2487 | 23.03 | -0.22 |
| pentane | C5H12 | 109-66-0 | 26.55 | 530.1693 | 41.517 | 0.2289 | 33.70 | -7.15 |
| isopentane | C5H12 | 78-78-4 | 25.34 | 511.6209 | 45.143 | 0.2172 | 30.51 | -5.17 |
| 1-pentene | C5H10 | 109-67-1 | 25.70 | 505.4014 | 50.048 | 0.2369 | 25.53 | 0.17 |
| Z-2-pentene | C5H10 | 627-20-3 | 25.90 | 503.0189 | 49.079 | 0.2358 | 26.02 | -0.12 |
| E-2-pentene | C5H10 | 646-04-8 | 26.10 | 510.9929 | 48.555 | 0.2329 | 27.26 | -1.16 |
| 2-methyl-1-butene | C5H10 | 563-46-2 | 25.70 | 493.2991 | 47.845 | 0.2366 | 25.91 | -0.21 |
| 3-methyl-1-butene | C5H10 | 563-45-1 | 24.00 | 488.0836 | 47.147 | 0.2383 | 25.79 | -1.79 |
| 2-methyl-2-butene | C5H10 | 513-35-9 | 26.30 | 494.6793 | 52.007 | 0.2405 | 23.05 | 3.25 |
| cyclopentane | C5H10 | 287-92-3 | 29.40 | 462.1965 | 39.064 | 0.2233 | 29.53 | -0.13 |
| 1,1-dimethylcyclopropane | C5H10 | 1630-94-0 | 25.15 | 476.2087 | 49.279 | 0.2404 | 23.19 | 1.96 |
| Z-1,3-pentadiene | C5H8 | 1574-41-0 | 26.89 | 474.5535 | 42.112 | 0.2374 | 27.90 | -1.01 |
| E-1,3-pentadiene | C5H8 | 2004-70-8 | 28.01 | 481.7720 | 42.077 | 0.2408 | 28.39 | -0.38 |
| 1,4-pentadiene | C5H8 | 591-93-5 | 24.43 | 480.7963 | 45.569 | 0.2467 | 25.64 | -1.21 |
| 2-methyl-1,3-butadiene | C5H8 | 78-79-5 | 26.14 | 464.4947 | 40.311 | 0.2461 | 27.69 | -1.55 |
| 1,3-cyclopentadiene | C5H8 | 542-92-7 | 28.10 | 412.9740 | 42.804 | 0.2373 | 21.67 | 6.43 |
| hexane | C6H14 | 110-54-3 | 31.72 | 606.2733 | 40.387 | 0.2292 | 40.72 | -9.00 |
| 3-methylpentane | C6H14 | 96-14-0 | 30.39 | 578.5403 | 45.182 | 0.2246 | 35.69 | -5.30 |
| 2,2-dimethylbutane | C6H14 | 75-83-2 | 28.66 | 559.4230 | 49.213 | 0.2085 | 32.69 | -4.03 |
| 2,3-dimethylbutane | C6H14 | 79-29-8 | 30.25 | 564.9291 | 46.882 | 0.2137 | 34.22 | -3.97 |

| Composé | Formule chimique | CAS | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | A | σ_{tot} | V | ΔH_{vap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|-----------------------|------------------|------------|---|----------|-----------------------|--------|--|-------------------------------|
| Z-2-hexene | C6H12 | 7688-21-3 | 31.60 | 579.1835 | 49.907 | 0.2360 | 31.96 | -0.36 |
| E-2-hexene | C6H12 | 4050-45-7 | 31.10 | 586.3018 | 50.898 | 0.2307 | 32.27 | -1.17 |
| Z-3-hexene | C6H12 | 03/09/7642 | 31.10 | 581.0923 | 50.306 | 0.2308 | 32.22 | -1.12 |
| E-3-hexene | C6H12 | 13269-52-8 | 31.70 | 588.3310 | 50.679 | 0.2296 | 32.66 | -0.96 |
| 2-méthyl-1-pentene | C6H12 | 763-29-1 | 30.60 | 568.4301 | 49.876 | 0.2355 | 31.13 | -0.53 |
| 3-méthyl-1-pentene | C6H12 | 760-20-3 | 28.30 | 564.6693 | 48.533 | 0.2380 | 31.52 | -3.22 |
| 4-méthyl-1-pentene | C6H12 | 691-37-2 | 29.20 | 563.5408 | 48.928 | 0.2317 | 31.59 | -2.39 |
| 2-méthyl-2-pentene | C6H12 | 625-27-4 | 31.10 | 572.4821 | 49.850 | 0.2388 | 31.25 | -0.15 |
| Z-3-méthyl-2-pentene | C6H12 | 922-62-3 | 32.20 | 563.9462 | 42.958 | 0.2488 | 34.46 | -2.26 |
| E-3-méthyl-2-pentene | C6H12 | 616-12-6 | 31.60 | 564.5329 | 48.827 | 0.2387 | 31.27 | 0.33 |
| Z-4-méthyl-2-pentene | C6H12 | 691-38-3 | 29.40 | 570.4139 | 49.379 | 0.2289 | 32.07 | -2.67 |
| E-4-méthyl-2-pentene | C6H12 | 674-76-0 | 30.00 | 567.7089 | 50.450 | 0.2325 | 30.90 | -0.90 |
| 2-éthyl-1-butene | C6H12 | 760-21-4 | 31.20 | 560.0460 | 48.932 | 0.2316 | 31.31 | -0.11 |
| 2,3-diméthyl-1-butene | C6H12 | 563-78-0 | 28.20 | 552.0056 | 48.382 | 0.2374 | 30.60 | -2.40 |
| 3,3-diméthyl-1-butene | C6H12 | 558-37-2 | 26.80 | 544.3137 | 47.312 | 0.2333 | 30.91 | -4.11 |
| 2,3-diméthyl-2-butene | C6H12 | 563-79-1 | 32.30 | 553.6318 | 52.443 | 0.2345 | 28.30 | 4.00 |
| cyclohexane | C6H12 | 110-82-7 | 32.80 | 518.6056 | 41.225 | 0.2443 | 32.01 | 0.79 |
| méthylcyclopentane | C6H12 | 96-37-7 | 31.60 | 532.1354 | 40.559 | 0.2265 | 34.61 | -3.01 |
| éthylcyclobutane | C6H12 | 4806-61-5 | 31.20 | 547.4857 | 46.444 | 0.2284 | 32.05 | -0.85 |
| cyclohexene | C6H10 | 110-83-8 | 33.40 | 500.1641 | 49.487 | 0.2370 | 25.43 | 7.97 |
| 1-méthylcyclopentene | C6H10 | 693-89-0 | 34.00 | 517.2837 | 48.319 | 0.2382 | 27.61 | 6.39 |
| 3-méthylcyclopentene | C6H10 | 1120-62-3 | 31.40 | 511.8613 | 47.859 | 0.2404 | 27.29 | 4.11 |
| 4-méthylcyclopentene | C6H10 | 1759-81-5 | 28.80 | 505.5930 | 47.124 | 0.2358 | 27.52 | 1.28 |
| bicyclopentyle | C6H10 | 5685-46-1 | 33.40 | 519.9166 | 44.903 | 0.2478 | 29.48 | 3.92 |
| méthylénecyclopentane | C6H10 | 1528-30-9 | 30.40 | 512.2162 | 50.555 | 0.2315 | 26.18 | 4.22 |
| 1,3-cyclohexadiene | C6H8 | 592-57-4 | 33.00 | 477.7564 | 47.044 | 0.2322 | 25.32 | 7.68 |
| 2-méthylhexane | C7H14 | 591-76-4 | 34.93 | 662.8597 | 42.948 | 0.2244 | 43.82 | -8.89 |
| 3-méthylhexane | C7H14 | 589-34-4 | 35.14 | 654.3896 | 44.243 | 0.2284 | 42.10 | -6.96 |
| 3-éthylpentane | C7H14 | 617-78-7 | 34.96 | 641.3266 | 42.837 | 0.2283 | 41.99 | -7.03 |

| Composé | Formule chimique | CAS | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | A | σ_{tot} | ν | ΔH_{vap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|----------------------------|------------------|-----------|---|----------|-----------------------|--------|--|-------------------------------|
| 2,2-diméthylpentane | C7H14 | 590-35-2 | 32.38 | 634.7579 | 47.051 | 0.2098 | 40.03 | -7.65 |
| 2,4-diméthylpentane | C7H14 | 108-08-7 | 32.90 | 640.7996 | 44.062 | 0.2177 | 41.82 | -8.92 |
| 3,3-diméthylpentane | C7H14 | 562-49-2 | 31.64 | 615.1960 | 43.654 | 0.2458 | 38.35 | -6.71 |
| 2,2,3-triméthylbutane | C7H14 | 464-06-2 | 32.02 | 606.2415 | 49.833 | 0.2028 | 36.57 | -4.55 |
| ethanethiol | C2H6S | 75-08-1 | 27.33 | 393.3052 | 31.955 | 0.2430 | 26.55 | 0.78 |
| 2-thiopropane | C2H6S | 75-18-3 | 28.07 | 390.8143 | 26.668 | 0.2500 | 29.53 | -1.46 |
| thiacyclopropane | C2H4S | 420-12-2 | 30.46 | 345.7669 | 23.194 | 0.2310 | 27.80 | 2.66 |
| 1-propanethiol | C3H8S | 107-03-9 | 32.01 | 469.6342 | 35.552 | 0.2322 | 31.98 | 0.03 |
| 2-propanethiol | C3H8S | 75-33-2 | 29.62 | 458.2000 | 35.722 | 0.2351 | 30.68 | -1.06 |
| 2-thiabutane | C3H8S | 624-89-5 | 32.30 | 467.5749 | 33.509 | 0.2452 | 32.51 | -0.21 |
| thiacyclobutane | C3H6S | 287-27-4 | 35.90 | 412.1799 | 24.229 | 0.2490 | 33.30 | 2.60 |
| 1-butanethiol | C4H10S | 109-79-5 | 36.57 | 545.8809 | 37.110 | 0.2301 | 37.79 | -1.22 |
| 2-butanethiol | C4H10S | 513-53-1 | 33.64 | 525.1755 | 37.872 | 0.2397 | 35.03 | -1.39 |
| 2-méthyl-1-propanethiol | C4H10S | 513-44-0 | 35.02 | 521.2013 | 33.169 | 0.2488 | 37.35 | -2.33 |
| 2-méthyl-2-propanethiol | C4H10S | 75-66-1 | 30.92 | 504.1819 | 38.709 | 0.2347 | 32.92 | -2.00 |
| 2-thiapentane | C4H10S | 3877-15-4 | 36.28 | 543.6573 | 37.417 | 0.2375 | 37.02 | -0.74 |
| 3-thiapentane | C4H10S | 352-93-2 | 36.07 | 543.6860 | 37.337 | 0.2461 | 36.64 | -0.57 |
| 3-méthyl-2-thiabutane | C4H10S | 1551-21-9 | 34.23 | 524.8466 | 37.073 | 0.2424 | 35.39 | -1.16 |
| 2,2-diméthylthiirane | C4H8S | 3772-13-2 | 35.77 | 486.2535 | 28.499 | 0.2403 | 37.71 | -1.94 |
| cis-2,3-diméthylthiirane | C4H8S | 5954-71-2 | 35.77 | 489.4268 | 28.300 | 0.2402 | 38.13 | -2.36 |
| trans-2,3-diméthylthiirane | C4H8S | 5955-98-6 | 33.26 | 496.5352 | 28.814 | 0.2410 | 38.40 | -5.14 |
| 2-ethylthiirane | C4H8S | 3195-86-6 | 35.00 | 493.9724 | 27.600 | 0.2484 | 38.69 | -3.69 |
| thiacyclopentane | C4H8S | 110-01-0 | 39.04 | 470.3767 | 28.758 | 0.2495 | 35.75 | 3.29 |
| 2,3dihydrothiophene | C4H6S | 1120-59-8 | 37.74 | 448.0251 | 25.987 | 0.2489 | 35.55 | 2.19 |
| 2,5-dihydrothiophene | C4H6S | 1708-32-3 | 39.96 | 450.5948 | 31.447 | 0.2495 | 32.13 | 7.83 |
| thiophene | C4H4S | 110-02-1 | 34.19 | 417.9713 | 30.617 | 0.2483 | 29.63 | 4.56 |
| 1-pentanethiol | C5H12S | 110-66-7 | 41.13 | 622.4060 | 39.136 | 0.2263 | 42.97 | -1.84 |
| 2-pentanethiol | C5H12S | 2084-19-7 | 38.96 | 600.7438 | 39.538 | 0.2395 | 40.26 | -1.30 |
| 3-pentanethiol | C5H12S | 616-31-9 | 39.50 | 590.7200 | 38.545 | 0.2325 | 40.47 | -0.97 |

| Composé | Formule chimique | CAS | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | A | σ_{tot} | V | ΔH_{vap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|-------------------------------|------------------|------------|---|----------|-----------------------|--------|--|-------------------------------|
| 2-methyl-1-butanethiol | C5H12S | 1878-18-8 | 39.40 | 588.3613 | 36.526 | 0.2493 | 40.74 | -1.34 |
| 2-methyl-2-butanethiol | C5H12S | 1679-09-0 | 35.85 | 571.7388 | 39.850 | 0.2306 | 38.17 | -2.32 |
| 2-thiahexane | C5H12S | 628-29-5 | 40.38 | 620.2161 | 43.369 | 0.2369 | 39.47 | 0.91 |
| 3-thiahexane | C5H12S | 4110-50-3 | 40.38 | 619.9777 | 39.525 | 0.2425 | 41.64 | -1.26 |
| 4-methyl-2-thiapentane | C5H12S | 5008-69-5 | 38.90 | 600.6847 | 38.746 | 0.2417 | 40.65 | -1.75 |
| 2-methyl-3-thiapentane | C5H12S | 5145-99-3 | 38.10 | 601.1373 | 38.609 | 0.2446 | 40.63 | -2.53 |
| 3,3-dimethyl-2-thiabutane | C5H12S | 6163-64-0 | 35.84 | 592.1189 | 38.324 | 0.2397 | 40.35 | -4.51 |
| 3-methyl-2-thiapentane | C5H12S | 10359-64-5 | 39.10 | 572.4701 | 39.498 | 0.2384 | 38.03 | 1.07 |
| thiacyclohexane | C5H10S | 1613-51-0 | 42.76 | 516.0494 | 38.250 | 0.2354 | 34.22 | 8.54 |
| 3-methylthiacyclopentane | C5H10S | 4740-00-5 | 42.13 | 539.6953 | 33.885 | 0.2418 | 38.79 | 3.34 |
| 2-methylthiacyclopentane | C5H10S | 1795-09-1 | 41.25 | 540.1389 | 35.497 | 0.2435 | 37.69 | 3.56 |
| 2,3-dihydro-5-methylthiophene | C5H8S | 4610-02-0 | 40.00 | 524.0146 | 35.713 | 0.2392 | 36.37 | 3.63 |
| 2-methylthiophene | C5H6S | 554-14-3 | 38.73 | 495.8889 | 35.672 | 0.2418 | 33.80 | 4.93 |
| 3-methylthiophene | C5H6S | 616-44-4 | 39.34 | 496.3117 | 34.026 | 0.2457 | 34.74 | 4.60 |
| 1-hexanethiol | C6H14S | 111-31-9 | 45.96 | 698.6261 | 42.309 | 0.2259 | 46.85 | -0.89 |
| 2-hexanethiol | C6H14S | 1679-06-7 | 43.83 | 676.8709 | 39.875 | 0.2328 | 46.37 | -2.54 |
| 3-hexanethiol | C6H14S | 1633-90-5 | 44.60 | 666.6221 | 40.991 | 0.2363 | 44.67 | -0.07 |
| 2-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | 1633-89-2 | 44.40 | 663.7823 | 36.882 | 0.2424 | 46.82 | -2.42 |
| 2-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | 1633-97-2 | 40.00 | 647.5399 | 41.237 | 0.2324 | 43.26 | -3.26 |
| 2-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | 1639-04-9 | 41.50 | 642.1594 | 39.021 | 0.2385 | 43.94 | -2.44 |
| 3-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | 1633-88-1 | 45.90 | 670.6174 | 38.655 | 0.2257 | 47.06 | -1.16 |
| 3-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | 1639-03-8 | 41.00 | 629.5219 | 41.494 | 0.2355 | 41.50 | -0.50 |
| 4-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | 1639-05-0 | 43.00 | 655.0689 | 41.074 | 0.2379 | 43.64 | -0.64 |
| 2-ethyl-1-butanethiol | C6H14S | 1638-97-7 | 44.40 | 656.5154 | 40.884 | 0.2385 | 43.84 | 0.56 |
| 2,2-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | 1639-02-7 | 41.40 | 634.0851 | 37.197 | 0.2416 | 44.34 | -2.94 |
| 2,3-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | 1639-00-5 | 42.70 | 645.7049 | 37.114 | 0.2372 | 45.53 | -2.83 |
| 2,3-dimethyl-2-butanethiol | C6H14S | 1639-01-6 | 39.30 | 619.0927 | 39.960 | 0.2344 | 41.74 | -2.44 |

| Composé | Formule chimique | CAS | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | A | σ_{tot} | V | ΔH_{vap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|------------------------------------|------------------|------------|---|----------|-----------------------|--------|--|-------------------------------|
| 3,3-diméthyl-1-butanethiol | C6H14S | 1638-98-8 | 43.10 | 650.8168 | 26.613 | 0.2494 | 52.32 | -9.22 |
| 3,3-diméthyl-2-butanethiol | C6H14S | 1638-99-9 | 38.50 | 619.6219 | 36.185 | 0.2435 | 43.77 | -5.27 |
| 2-thiaheptane | C6H14S | 1741-83-9 | 45.02 | 695.9605 | 45.266 | 0.2353 | 44.18 | 0.84 |
| 3-thiaheptane | C6H14S | 638-46-0 | 45.20 | 696.2836 | 43.788 | 0.2385 | 44.97 | 0.23 |
| 3-méthyl-2-thiahexane | C6H14S | 13286-91-4 | 44.10 | 668.1193 | 42.962 | 0.2352 | 43.57 | 0.53 |
| 4-méthyl-2-thiahexane | C6H14S | 15013-37-3 | 43.90 | 667.9464 | 42.500 | 0.2408 | 43.53 | 0.37 |
| 5-méthyl-2-thiahexane | C6H14S | 13286-90-3 | 45.40 | 677.4144 | 41.938 | 0.2367 | 44.85 | 0.55 |
| 4-méthyl-3-thiahexane | C6H14S | 5008-72-0 | 43.10 | 668.3608 | 40.355 | 0.2425 | 44.88 | -1.78 |
| 3,3-diméthyl-2-thiapentane | C6H14S | 13286-92-5 | 40.90 | 631.6526 | 39.770 | 0.2383 | 42.64 | -1.74 |
| 4,4-diméthyl-2-thiapentane | C6H14S | 6079-57-8 | 40.90 | 648.3832 | 40.292 | 0.2409 | 43.46 | -2.56 |
| 2,2-diméthyl-3-thiapentane | C6H14S | 14290-92-7 | 39.90 | 648.0782 | 39.434 | 0.2442 | 43.82 | -3.92 |
| thiacycloheptane | C6H12S | 4753-80-4 | 47.45 | 584.0454 | 38.849 | 0.2364 | 39.52 | 7.93 |
| 2,2-diméthylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-75-1 | 44.10 | 591.1511 | 38.464 | 0.2413 | 40.09 | 4.01 |
| 3,3-diméthylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-76-2 | 44.30 | 586.3907 | 35.419 | 0.2397 | 41.78 | 2.52 |
| cis-2,3-diméthylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-77-3 | 45.80 | 592.4280 | 36.694 | 0.2405 | 41.40 | 4.40 |
| trans-2,3-diméthylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-78-4 | 44.50 | 591.9454 | 35.280 | 0.2433 | 42.15 | 2.35 |
| cis-2,4-diméthylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-79-5 | 45.80 | 590.5653 | 35.422 | 0.2442 | 41.90 | 3.90 |
| trans-2,4-diméthylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-80-8 | 44.50 | 602.7931 | 37.111 | 0.2398 | 42.00 | 2.50 |
| cis-2,5-diméthylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-13-7 | 45.80 | 603.0844 | 39.510 | 0.2399 | 40.45 | 5.35 |
| trans-2,5-diméthylthiacyclopentane | C6H12S | 5161-14-8 | 44.50 | 597.3645 | 38.204 | 0.2405 | 40.80 | 3.70 |
| cis-3,4-diméthylthiolane | C6H12S | 05/11/5161 | 45.80 | 589.5862 | 33.922 | 0.2430 | 42.86 | 2.94 |
| trans-3,4-diméthylthiolane | C6H12S | 06/12/5161 | 44.50 | 598.8030 | 35.986 | 0.2365 | 42.57 | 1.93 |
| 2-éthylthiacyclopentane | C6H12S | 1551-32-2 | 46.20 | 607.5961 | 37.155 | 0.2407 | 42.31 | 3.89 |
| 2-éthylthiophene | C6H8S | 872-55-9 | 42.90 | 563.7613 | 36.778 | 0.2354 | 39.24 | 3.66 |
| 2,3-diméthylthiophene | C6H8S | 632-16-6 | 46.40 | 563.4761 | 38.839 | 0.2303 | 38.15 | 8.25 |
| 2,4-diméthylthiophene | C6H8S | 638-00-6 | 44.00 | 573.8074 | 39.012 | 0.2297 | 38.93 | 5.07 |
| 2,5-diméthylthiophene | C6H8S | 638-02-8 | 45.10 | 575.6328 | 37.403 | 0.2473 | 39.21 | 5.89 |
| 3,4-diméthylthiophene | C6H8S | 632-15-5 | 45.30 | 557.8674 | 27.932 | 0.2489 | 43.97 | 1.33 |
| 1-heptanethiol | C7H16S | 1639-09-4 | 50.59 | 774.5121 | 44.622 | 0.2237 | 51.06 | -0.47 |

| Composé | Formule chimique | CAS | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | A | σ_{tot} | V | ΔH_{vap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|-------------------------------|------------------|------------|---|-----------|-----------------------|--------|--|-------------------------------|
| 2-heptanethiol | C7H16S | 628-00-2 | 48.90 | 753.2085 | 40.728 | 0.2309 | 51.58 | -2.68 |
| 2-octanethiol | C8H18S | 3001-66-9 | 53.87 | 829.0435 | 40.739 | 0.2315 | 56.88 | -3.01 |
| 5-thianonane | C8H18S | 544-40-1 | 53.75 | 848.7454 | 47.507 | 0.2346 | 53.67 | 0.08 |
| 1-decanethiol | C10H22S | 143-10-2 | 64.52 | 1002.9493 | 46.194 | 0.2132 | 65.95 | -1.43 |
| 3-thiaundecane | C10H22S | 3698-94-0 | 65.00 | 1001.1951 | 46.890 | 0.2282 | 64.42 | 0.58 |
| 1-dodecanethiol | C12H26S | 112-55-0 | 74.82 | 1155.0868 | 45.146 | 0.2124 | 75.83 | -1.01 |
| 1-tetradecanethiol | C14H30S | 2079-95-0 | 84.76 | 1307.3986 | 43.876 | 0.2132 | 85.16 | -0.40 |
| 3-thiapentadecane | C14H30S | 2851-83-4 | 84.90 | 1305.6602 | 44.190 | 0.2276 | 83.96 | 0.94 |
| 1-hexadecanethiol | C16H34S | 2917-26-2 | 94.70 | 1460.2134 | 43.218 | 0.2171 | 93.45 | 1.25 |
| 9-thiaheptadecane | C16H34S | 06/08/2690 | 95.81 | 1458.4497 | 48.500 | 0.2206 | 89.83 | 5.98 |
| 10-thianonadecane | C18H38S | 929-98-6 | 96.10 | 1610.5693 | 47.230 | 0.2195 | 98.39 | -2.29 |
| 11-thiahenicosane | C20H42S | 693-83-4 | 104.70 | 1763.2285 | 45.887 | 0.2198 | 106.57 | -1.87 |
| 1,2-ethanedithiol | C2H6S2 | 540-63-6 | 44.70 | 485.6135 | 23.273 | 0.2482 | 40.83 | 3.87 |
| 2,3-dithiabutane | C2H6S2 | 624-92-0 | 39.16 | 482.1837 | 25.005 | 0.2500 | 39.31 | -0.15 |
| 1,3-propanedithiol | C3H8S2 | 109-80-8 | 49.70 | 562.0051 | 24.891 | 0.2500 | 46.30 | 3.40 |
| 1,2-propanedithiol | C3H8S2 | 814-67-5 | 44.00 | 541.0506 | 22.081 | 0.2435 | 46.61 | -2.61 |
| 1,4-butanedithiol | C4H10S2 | 1191-08-8 | 55.30 | 637.5172 | 23.143 | 0.2488 | 53.61 | 1.69 |
| 2,3-butanedithiol | C4H10S2 | 4532-64-3 | 44.60 | 590.9307 | 27.480 | 0.2499 | 46.96 | -2.36 |
| 3,4-dithiahexane | C4H10S2 | 110-81-6 | 45.94 | 631.2589 | 32.309 | 0.2282 | 47.92 | -1.98 |
| 1,5-pentanedithiol | C5H12S2 | 928-98-3 | 59.30 | 714.5925 | 23.955 | 0.2489 | 58.94 | 0.36 |
| 2,4-pentanedithiol | C5H12S2 | 08/08/4038 | 52.60 | 674.1691 | 30.851 | 0.2419 | 51.60 | 1.00 |
| 4,5-dithiaoctane | C6H14S2 | 629-19-6 | 54.19 | 787.4089 | 40.953 | 0.2128 | 54.93 | -0.74 |
| 2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane | C6H14S2 | 4253-89-8 | 48.70 | 731.2357 | 36.712 | 0.2341 | 52.40 | -3.70 |
| 6,7-dithiadodecane | C10H22S2 | 112-51-6 | 75.10 | 1092.5214 | 44.367 | 0.2141 | 72.50 | 2.60 |
| 9,10-dithiaoctadecane | C16H34S2 | 822-27-5 | 104.30 | 1545.1880 | 46.248 | 0.2071 | 96.58 | 7.72 |
| 10,11-dithiaicosane | C18H38S2 | 4485-77-2 | 115.00 | 1697.4418 | 47.521 | 0.2068 | 103.31 | 11.69 |

Resultats sur les 13 composé de l'échantillon de test

| Composé | Formule chimique | CAS | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | A | σ_{tot} | ν | ΔH_{vap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|----------------------------|------------------|-----------|---|-----------|-----------------------|--------|--|-------------------------------|
| isobutene | C4H8 | 115-11-7 | 21.10 | 423.3417 | 45.456 | 0.2401 | 20.77 | 0.33 |
| cyclopentene | C5H8 | 142-29-0 | 29.60 | 439.8854 | 50.320 | 0.2435 | 18.93 | 10.67 |
| 2-methylpentane | C6H14 | 107-83-5 | 29.97 | 587.3610 | 43.989 | 0.2224 | 37.31 | -7.34 |
| heptane | C7H14 | 142-82-5 | 36.65 | 682.3698 | 39.866 | 0.2327 | 46.80 | -10.15 |
| 3-methyl-1-butanethiol | C5H12S | 541-31-1 | 39.50 | 603.5133 | 36.105 | 0.2337 | 43.02 | -3.52 |
| 3-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | 4081-71-4 | 41.50 | 644.6749 | 40.055 | 0.2361 | 43.59 | -2.09 |
| 4-thiaheptane | C6H14S | 111-47-7 | 44.60 | 696.3052 | 41.304 | 0.2401 | 46.51 | -1.91 |
| 5-methyl-3-thiahexane | C6H14S | 1613-45-2 | 42.90 | 676.9749 | 41.987 | 0.2425 | 44.46 | -1.56 |
| 2,4-dimethyl-3-thiapentane | C6H14S | 625-80-9 | 39.97 | 658.7770 | 40.373 | 0.2432 | 44.09 | -4.12 |
| 3-ethylthiophene | C6H8S | 1795-01-3 | 44.00 | 569.1687 | 37.448 | 0.2425 | 38.89 | 5.11 |
| 6-thiaundecane | C10H22S | 872-10-6 | 57.84 | 1001.2568 | 49.218 | 0.2332 | 62.59 | -4.75 |
| 2,2-propanedithiol | C3H8S2 | 1687-47-4 | 39.80 | 526.3895 | 26.077 | 0.2495 | 42.50 | -2.70 |
| 2,3-dithiahexane | C4H10S2 | 2179-60-4 | 45.50 | 631.6808 | 30.426 | 0.2327 | 48.97 | -3.47 |

Annexe 5 : résultats d'estimation des enthalpies de vaporisation par la méthode de Svoboda

Le tableau suivant présente les estimations de l'enthalpie de vaporisation obtenues par la méthode de Basarova et Svoboda sur les 169 composés ayant servi à établir les paramètres de l'équation de Politzer et Murray (Annexe 4). On y trouve, pour chaque composé, la valeur de référence de l'enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H(\text{litt.})$, la température critique T_c et la valeur $\Delta_{vap}H(\text{est.})$ estimée par la relation ci-dessous, où les paramètres A et α sont données par sommation des contributions de groupes de Basarova et Svoboda :

$$\Delta H_{vap} = A(1 - T_r)^\alpha \exp(-\alpha T_r)$$

La température réduite $T_r = T / T_c$ a été calculée pour une température T de 298,15 K.

Lorsque la température critique était inconnue, nous l'avons estimée par la méthode de contributions de groupes de Joback et Reid :

$$T_c = T_{eb} \left\{ 0,584 + 0,965 \left[\sum_k N_k(tc_k) \right] - \left[\sum_k N_k(tc_k) \right]^2 \right\}^{-1}$$

avec :

$$T_{eb} = 198 + \sum_k N_k(t_{ebk})$$

Ces cas sont repérés dans le tableau par une astérisque. Notons que les températures critiques reportées dans la littérature sont elles-mêmes souvent des valeurs estimées.

| Composé | Formule chimique | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | T_c / K | ΔH_{ap}^0 (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|--------------------------|------------------|---|------------|---|-------------------------------|
| propane | C3H8 | 16.40 | 369.77 | 16.75 | -0.35 |
| propene | C3H6 | 16.04 | 365.57 | 15.19 | 0.85 |
| cyclopropane | C3H6 | 18.10 | 398.25 | 17.51 | 0.59 |
| butane | C4H10 | 20.75 | 425.12 | 22.42 | -1.67 |
| isobutane | C4H10 | 21.04 | 407.82 | 20.15 | 0.89 |
| 1-butene | C4H8 | 20.86 | 419.95 | 20.70 | 0.16 |
| Z-2-butene | C4H8 | 22.50 | 435.58 | 21.78 | 0.72 |
| E-2-butene | C4H8 | 22.00 | 428.63 | 21.54 | 0.46 |
| cyclobutane | C4H8 | 23.00 | 460.00 | 22.95 | 0.05 |
| 1,3-butadiene | C4H6 | 22.81 | 425.17 | 19.34 | 3.47 |
| pentane | C5H12 | 26.55 | 469.68 | 27.47 | -0.92 |
| isopentane | C5H12 | 25.34 | 460.36 | 25.48 | -0.14 |
| 1-pentene | C5H10 | 25.70 | 464.78 | 25.69 | 0.01 |
| Z-2-pentene | C5H10 | 25.90 | 475.20 | 26.58 | -0.68 |
| E-2-pentene | C5H10 | 26.10 | 474.20 | 26.55 | -0.45 |
| 2-methyl-1-butene | C5H10 | 25.70 | 470.20 | 26.20 | -0.50 |
| 3-methyl-1-butene | C5H10 | 24.00 | 453.26 | 23.63 | 0.37 |
| 2-methyl-2-butene | C5H10 | 26.30 | 481.20 | 27.13 | -0.83 |
| cyclopentane | C5H10 | 29.40 | 511.60 | 28.04 | 1.36 |
| 1,1-dimethylcyclopropane | C5H10 | 25.15 | 469.00 (*) | 24.51 | 0.64 |
| Z-1,3-pentadiene | C5H8 | 26.89 | 490.20 | 25.31 | 1.58 |
| E-1,3-pentadiene | C5H8 | 28.01 | 487.20 | 25.23 | 2.78 |
| 1,4-pentadiene | C5H8 | 24.43 | 462.20 | 23.98 | 0.45 |
| 2-methyl-1,3-butadiene | C5H8 | 26.14 | 479.20 | 24.91 | 1.23 |
| 1,3-cyclopentadiene | C5H8 | 28.10 | 484.37 (*) | 23.78 | 4.32 |
| hexane | C6H14 | 31.72 | 507.50 | 32.29 | -0.57 |
| 3-methylpentane | C6H14 | 30.39 | 504.40 | 30.47 | -0.08 |
| 2,2-dimethylbutane | C6H14 | 28.66 | 488.70 | 27.93 | 0.73 |
| 2,3-dimethylbutane | C6H14 | 30.25 | 499.90 | 28.60 | 1.65 |
| Z-2-hexene | C6H12 | 31.60 | 512.00 | 31.35 | 0.25 |
| E-2-hexene | C6H12 | 31.10 | 508.00 | 31.23 | -0.13 |
| Z-3-hexene | C6H12 | 31.10 | 508.00 | 31.23 | -0.13 |
| E-3-hexene | C6H12 | 31.70 | 507.00 | 31.20 | 0.50 |
| 2-methyl-1-pentene | C6H12 | 30.60 | 504.00 | 30.82 | -0.22 |
| 3-methyl-1-pentene | C6H12 | 28.30 | 492.00 | 28.40 | -0.10 |
| 4-methyl-1-pentene | C6H12 | 29.20 | 489.00 | 28.30 | 0.90 |
| 2-methyl-2-pentene | C6H12 | 31.10 | 512.00 | 31.68 | -0.58 |
| Z-3-methyl-2-pentene | C6H12 | 32.20 | 512.00 | 31.68 | 0.52 |
| E-3-methyl-2-pentene | C6H12 | 31.60 | 514.00 | 31.75 | -0.15 |
| Z-4-methyl-2-pentene | C6H12 | 29.40 | 493.00 | 29.00 | 0.40 |

| Composé | Formule chimique | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | T_c / K | ΔH^0_{ap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|----------------------------|------------------|---|------------|---|-------------------------------|
| E-4-methyl-2-pentene | C6H12 | 30.00 | 494.00 | 29.03 | 0.97 |
| 2-ethyl-1-butene | C6H12 | 31.20 | 510.00 | 31.02 | 0.18 |
| 2,3-dimethyl-1-butene | C6H12 | 28.20 | 496.00 | 28.86 | -0.66 |
| 3,3-dimethyl-1-butene | C6H12 | 26.80 | 444.00 | 24.71 | 2.09 |
| 2,3-dimethyl-2-butene | C6H12 | 32.30 | 518.00 | 32.18 | 0.12 |
| cyclohexane | C6H12 | 32.80 | 553.50 | 32.78 | 0.02 |
| methylcyclopentane | C6H12 | 31.60 | 532.79 | 31.76 | -0.16 |
| ethylcyclobutane | C6H12 | 31.20 | 531.25 (*) | 31.92 | -0.72 |
| cyclohexene | C6H10 | 33.40 | 560.40 | 31.73 | 1.67 |
| 1-methylcyclopentene | C6H10 | 34.00 | 522.73 (*) | 31.67 | 2.33 |
| 3-methylcyclopentene | C6H10 | 31.40 | 507.63 (*) | 30.19 | 1.21 |
| 4-methylcyclopentene | C6H10 | 28.80 | 508.78 (*) | 30.21 | -1.41 |
| bicyclopentane | C6H10 | 33.40 | 550.82 (*) | 30.32 | 3.08 |
| methylenecyclopentane | C6H10 | 30.40 | 521.34 (*) | 30.95 | -0.55 |
| 1,3-cyclohexadiene | C6H8 | 33.00 | 534.52 (*) | 29.46 | 3.54 |
| 2-methylhexane | C7H14 | 34.93 | 530.10 | 34.89 | 0.04 |
| 3-methylhexane | C7H14 | 35.14 | 535.20 | 35.06 | 0.08 |
| 3-ethylpentane | C7H14 | 34.96 | 540.50 | 35.23 | -0.27 |
| 2,2-dimethylpentane | C7H14 | 32.38 | 520.40 | 32.50 | -0.12 |
| 2,4-dimethylpentane | C7H14 | 32.90 | 519.70 | 32.81 | 0.09 |
| 3,3-dimethylpentane | C7H14 | 31.64 | 536.30 | 33.01 | -1.37 |
| 2,2,3-trimethylbutane | C7H14 | 32.02 | 531.10 | 31.10 | 0.92 |
| ethanethiol | C2H6S | 27.33 | 499.00 | 27.06 | 0.27 |
| 2-thiopropane | C2H6S | 28.07 | 503.00 | 26.32 | 1.75 |
| thiacyclopentane | C2H4S | 30.46 | 541.68 (*) | 25.09 | 5.37 |
| 1-propanethiol | C3H8S | 32.01 | 533.00 | 31.70 | 0.31 |
| 2-propanethiol | C3H8S | 29.62 | 518.00 | 29.50 | 0.12 |
| 2-thiabutane | C3H8S | 32.30 | 533.00 | 30.86 | 1.44 |
| thiacyclobutane | C3H6S | 35.90 | 598.81 (*) | 30.75 | 5.15 |
| 1-butanethiol | C4H10S | 36.57 | 568.00 | 36.44 | 0.13 |
| 2-butanethiol | C4H10S | 33.64 | 554.00 | 34.23 | -0.59 |
| 2-methyl-1-propanethiol | C4H10S | 35.02 | 556.00 | 34.28 | 0.74 |
| 2-methyl-2-propanethiol | C4H10S | 30.92 | 523.00 | 31.22 | -0.30 |
| 2-thiapentane | C4H10S | 36.28 | 552.00 | 35.15 | 1.13 |
| 3-thiapentane | C4H10S | 36.07 | 557.00 | 35.29 | 0.78 |
| 3-methyl-2-thiabutane | C4H10S | 34.23 | 557.00 | 33.45 | 0.78 |
| 2,2-dimethylthiirane | C4H8S | 35.77 | 579.17 (*) | 32.12 | 3.65 |
| cis-2,3-dimethylthiirane | C4H8S | 35.77 | 591.00 (*) | 33.98 | 1.79 |
| trans-2,3-dimethylthiirane | C4H8S | 33.26 | 591.00 (*) | 33.98 | -0.72 |
| 2-ethylthiirane | C4H8S | 35.00 | 597.61 (*) | 34.62 | 0.38 |
| thiacyclopentane | C4H8S | 39.04 | 632.00 | 38.10 | 0.94 |
| 2,3-dihydrothiophene | C4H6S | 37.74 | 592.02 | 33.38 | 4.36 |
| 2,5-dihydrothiophene | C4H6S | 39.96 | 607.38 (*) | 33.50 | 6.46 |
| thiophene | C4H4S | 34.19 | 580.00 | 34.47 | -0.28 |
| 1-pentanethiol | C5H12S | 41.13 | 598.00 | 41.07 | 0.06 |
| 2-pentanethiol | C5H12S | 38.96 | 580.00 | 38.73 | 0.23 |

| Composé | Formule chimique | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | T _c / K | ΔH^0_{ap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|------------------------------------|------------------|---|--------------------|---|-------------------------------|
| 3-penthanethiol | C5H12S | 39.50 | 580.00 | 38.73 | 0.77 |
| 2-methyl-1-butanethiol | C5H12S | 39.40 | 591.00 | 39.03 | 0.37 |
| 2-methyl-2-butanethiol | C5H12S | 35.85 | 566.00 | 36.17 | -0.32 |
| 2-thiahexane | C5H12S | 40.38 | 586.00 | 39.90 | 0.48 |
| 3-thiahexane | C5H12S | 40.38 | 585.00 | 39.87 | 0.51 |
| 4-methyl-2-thiapentane | C5H12S | 38.90 | 585.00 | 38.02 | 0.88 |
| 2-methyl-3-thiapentane | C5H12S | 38.10 | 585.00 | 38.02 | 0.08 |
| 3,3-dimethyl-2-thiabutane | C5H12S | 35.84 | 585.00 | 35.82 | 0.02 |
| 3-methyl-2-thiapentane | C5H12S | 39.10 | 585.00 | 38.02 | 1.08 |
| thiacyclohexane | C5H10S | 42.76 | 684.00 | 43.32 | -0.56 |
| 3-methylthiacyclopentane | C5H10S | 42.13 | 614.33 (*) | 41.79 | 0.34 |
| 2-methylthiacyclopentane | C5H10S | 41.25 | 605.59 (*) | 42.00 | -0.75 |
| 2,3-dihydro-5-methylthiophene | C5H8S | 40.00 | 583.59 (*) | 38.89 | 1.11 |
| 2-methylthiophene | C5H6S | 38.73 | 607.00 | 39.60 | -0.87 |
| 3-methylthiophene | C5H6S | 39.34 | 611.60 | 39.26 | 0.08 |
| 1-hexanethiol | C6H14S | 45.96 | 623.00 | 45.61 | 0.35 |
| 2-hexanethiol | C6H14S | 43.83 | 607.00 | 43.29 | 0.54 |
| 3-hexanethiol | C6H14S | 44.60 | 592.27 (*) | 42.85 | 1.75 |
| 2-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | 44.40 | 618.91 (*) | 43.63 | 0.77 |
| 2-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | 40.00 | 598.05 (*) | 40.85 | -0.85 |
| 2-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | 41.50 | 611.65 (*) | 41.57 | -0.07 |
| 3-methyl-1-pentanethiol | C6H14S | 45.90 | 592.27 (*) | 42.85 | 3.05 |
| 3-methyl-3-pentanethiol | C6H14S | 41.00 | 598.05 (*) | 40.85 | 0.15 |
| 4-methyl-2-pentanethiol | C6H14S | 43.00 | 596.55 (*) | 41.15 | 1.85 |
| 2-ethyl-1-butanethiol | C6H14S | 44.40 | 592.27 (*) | 42.85 | 1.55 |
| 2,2-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | 41.40 | 598.05 (*) | 40.85 | 0.55 |
| 2,3-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | 42.70 | 596.55 (*) | 41.15 | 1.55 |
| 2,3-dimethyl-2-butanethiol | C6H14S | 39.30 | 602.65 (*) | 39.13 | 0.17 |
| 3,3-dimethyl-1-butanethiol | C6H14S | 43.10 | 598.05 (*) | 40.85 | 2.25 |
| 3,3-dimethyl-2-butanethiol | C6H14S | 38.50 | 602.65 (*) | 39.13 | -0.63 |
| 2-thiaheptane | C6H14S | 45.02 | 613.00 | 44.49 | 0.53 |
| 3-thiaheptane | C6H14S | 45.20 | 607.00 | 44.32 | 0.88 |
| 3-methyl-2-thiahexane | C6H14S | 44.10 | 608.92 (*) | 42.51 | 1.59 |
| 4-methyl-2-thiahexane | C6H14S | 43.90 | 610.40 (*) | 42.55 | 1.35 |
| 5-methyl-2-thiahexane | C6H14S | 45.40 | 607.44 (*) | 42.47 | 2.93 |
| 4-methyl-3-thiahexane | C6H14S | 43.10 | 601.01 (*) | 42.29 | 0.81 |
| 3,3-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | 40.90 | 602.51 (*) | 40.13 | 0.77 |
| 4,4-dimethyl-2-thiapentane | C6H14S | 40.90 | 602.51 (*) | 40.13 | 0.77 |
| 2,2-dimethyl-3-thiapentane | C6H14S | 39.90 | 591.11 (*) | 39.82 | 0.08 |
| thiacycloheptane | C6H12S | 47.45 | 694.96 (*) | 45.49 | 1.96 |
| 2,2-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 44.10 | 595.44 (*) | 43.86 | 0.24 |
| 3,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 44.30 | 595.44 (*) | 43.63 | 0.67 |
| cis-2,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 45.80 | 594.16 (*) | 45.57 | 0.23 |
| trans-2,3-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 44.50 | 594.16 (*) | 45.57 | -1.07 |
| cis-2,4-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 45.80 | 594.16 (*) | 45.57 | 0.23 |
| trans-2,4-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 44.50 | 594.16 (*) | 45.57 | -1.07 |

| Composé | Formule chimique | ΔH_{vap} (litt.) kJ.mol ⁻¹ | T_c / K | ΔH^0_{ap} (est.) kJ.mol ⁻¹ | Ecart kJ.mol ⁻¹ |
|------------------------------------|------------------|---|------------|---|-------------------------------|
| cis-2,5-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 45.80 | 612.58 (*) | 46.51 | -0.71 |
| trans-2,5-dimethylthiacyclopentane | C6H12S | 44.50 | 611.80(*) | 46.48 | -1.98 |
| cis-3,4-dimethylthiolane | C6H12S | 45.80 | 594.16(*) | 45.22 | 0.58 |
| trans-3,4-dimethylthiolane | C6H12S | 44.50 | 594.16(*) | 45.22 | -0.72 |
| 2-ethylthiacyclopentane | C6H12S | 46.20 | 628.92(*) | 46.48 | -0.28 |
| 2-ethylthiophene | C6H8S | 42.90 | 623.60 | 43.84 | -0.94 |
| 2,3-dimethylthiophene | C6H8S | 46.40 | 635.30 | 44.33 | 2.07 |
| 2,4-dimethylthiophene | C6H8S | 44.00 | 634.00 | 44.30 | -0.30 |
| 2,5-dimethylthiophene | C6H8S | 45.10 | 627.80 | 44.53 | 0.57 |
| 3,4-dimethylthiophene | C6H8S | 45.30 | 640.40 | 44.03 | 1.27 |
| 1-heptanethiol | C7H16S | 50.59 | 646.00 | 50.11 | 0.48 |
| 2-heptanethiol | C7H16S | 48.90 | 632.00 | 47.83 | 1.07 |
| 2-octanethiol | C8H18S | 53.87 | 653.00 | 52.28 | 1.59 |
| 5-thianonane | C8H18S | 53.75 | 652.09(*) | 53.32 | 0.43 |
| 1-decanethiol | C10H22S | 64.52 | 701.00 | 63.31 | 1.21 |
| 3-thiaundecane | C10H22S | 65.00 | 692.00 | 62.25 | 2.75 |
| 1-dodecanethiol | C12H26S | 74.82 | 729.00 | 71.86 | 2.96 |
| 1-tetradecanethiol | C14H30S | 84.76 | 754.00 | 80.30 | 4.46 |
| 3-thiapentadecane | C14H30S | 84.90 | 749.00 | 79.42 | 5.48 |
| 1-hexadecanethiol | C16H34S | 94.70 | 774.00 | 88.53 | 6.17 |
| 9-thiaheptadecane | C16H34S | 95.81 | 780.00 | 88.11 | 7.70 |
| 10-thianonadecane | C18H38S | 96.10 | 853.00(*) | 98.42 | -2.32 |
| 11-thiahenicosane | C20H42S | 104.70 | 900.07(*) | 107.79 | -3.09 |
| 1,2-ethanedithiol | C2H6S2 | 44.70 | 671.23(*) | 41.27 | 3.43 |
| 2,3-dithiabutane | C2H6S2 | 39.16 | 615.00 | 35.53 | 3.63 |
| 1,3-propanedithiol | C3H8S2 | 49.70 | 690.14(*) | 45.75 | 3.95 |
| 1,2-propanedithiol | C3H8S2 | 44.00 | 619.83(*) | 42.18 | 1.82 |
| 1,4-butanedithiol | C4H10S2 | 55.30 | 714.21(*) | 50.35 | 4.95 |
| 2,3-butanedithiol | C4H10S2 | 44.60 | 645.26(*) | 44.85 | -0.25 |
| 3,4-dithiahexane | C4H10S2 | 45.94 | 642.00 | 44.23 | 1.71 |
| 1,5-pentanedithiol | C5H12S2 | 59.30 | 654.99(*) | 52.81 | 6.49 |
| 2,4-pentanedithiol | C5H12S2 | 52.60 | 664.94(*) | 49.29 | 3.31 |
| 4,5-dithiaoctane | C6H14S2 | 54.19 | 678.87(*) | 53.17 | 1.02 |
| 2,5-dimethyl-3,4-dithiahexane | C6H14S2 | 48.70 | 659.59(*) | 48.80 | -0.10 |
| 6,7-dithiadodecane | C10H22S2 | 75.10 | 726.79(*) | 70.37 | 4.73 |
| 9,10-dithiaoctadecane | C16H34S2 | 104.30 | 784.45(*) | 95.36 | 8.94 |
| 10,11-dithiaeicosane | C18H38S2 | 115.00 | 802.29(*) | 103.54 | 11.46 |